PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-140022

(43) Date of publication of application: 22.05.2001

(51)Int.Cl.

C21D 9/46 C22C 38/00 C22C 38/06 C22C 38/58 C23C 2/06 C23C 2/28 C23C 2/40

(21)Application number : 2000-143693

(71)Applicant: NIPPON STEEL CORP

(22) Date of filing:

16.05.2000

(72)Inventor: TAKADA YOSHIHISA

SUEHIRO MASAYOSHI MURAKAMI HIDEKUNI

ARAMAKI TAKASHI

(30)Priority

Priority number: 11241939

Priority date : 27.08.1999

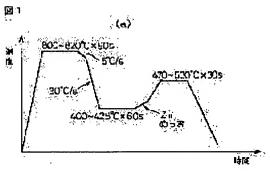
Priority country: JP

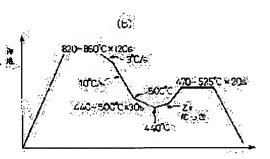
(54) METHOD OF MANUFACTURING HIGH STRENGTH GALVANIZED STEEL SHEET EXCELLENT IN PRESS-FORMABILITY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a high strength galvanized steel sheet excellent in presformability and coating stickiness useful to members for motor car, building, electric machinery and apparatus, etc.

SOLUTION: The steel sheet composed, by mass %, of 0.04-0.2% C, 0.2-1.8% Si, 0.5-2.5% Mn and 0.01-1.0% Al and 0.4%≤Si+0.8Al≤1.8% in the relation of Si and Al and the balance Fe with the inevitable impurities, is annealed at 650-900°C in two phase coexisting range for 300 sec-10 min. Thereafter, this steel sheet is cooled to 350-500°C at 2-200°C/sec cooling rate and held to this temperature range for 5 sec-20 min and successively,





the galvanizing treatment is applied and the galvanized steel sheet is held at the temperature range of 470-600°C for 5 sec-2 min. Thereafter, this galvanized steel sheet is cooled to \leq 250°C at \geq 5°C/sec cooling rate and the retained austenite in the steel sheet structure of 2-20% volume ratio is secured and also, the Zn alloy coated layer containing 8-15% Fe, \leq 1% Al with inevitable impurities on the steel sheet surface, is formed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.09.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] By mass %, C:0.04 - 0.2%, Si:0.2-1.8%, Mn:0.5-2.5%, aluminum:0.01-1.0% is contained. And and the relation between Si and aluminum The steel plate which consists of Remainder Fe and the unescapable impurity with which are satisfied of 0.4(%) <=Si+0.8 and aluminum(%) <=1.8% It anneals for 30 seconds to 10 minutes by the 650-900-degree C two-phases coexisting temperature range, and after that, it cools to 350-500 degrees C with the cooling rate of 2-200 degrees C/second, and holds in the temperature region for 5 seconds to 20 minutes. Subsequently While giving hot dip zincing, holding in a 470-600-degree C temperature region for 5 seconds to 2 minutes, cooling at 250 degrees C or less with the cooling rate of 5 degrees C/second or more after that and securing retained austenite 2 to 20% at the rate of the volume during a steel plate organization A steel plate front face is the manufacture approach of a high intensity alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet excellent in the press-forming nature characterized by forming Zn alloy-plating layer containing less than [aluminum:1%] and an unescapable impurity Fe:8-15%.

[Claim 2] The manufacture approach of a high intensity alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet of said steel plate being mass % and having excelled in the press-forming nature according to claim 1 characterized by containing two of at least one sort or the sorts or more less than [nickel:2.0%], less than [Cu:2.0%], and below Co:2.0% further.

[Claim 3] The manufacture approach of a high intensity alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet of said steel plate being mass % and having excelled in the press-forming nature according to claim 1 characterized by containing two of at least one sort or the sorts or more less than [Nb:0.1%] and below Ti:0.1% less than [Mo:0.2%], less than [Cr:1%], less than V:0.3%, and less than B:0.01% further. [Claim 4] Are mass %, and further, while containing two of at least one sort or the sorts or more less than [nickel:2.0%], less than [Cu:2.0%], and below Co:2.0%, said steel plate Mo: Less than [0.2%], less than [Cr:1%], less than V:0.3%, less than B:0.01%, Nb: The manufacture approach of a high intensity alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet excellent in the press-forming nature according to claim 1 characterized by containing two of at least one sort or the sorts or more less than [0.1%] and below Ti:0.1%.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention] This invention relates to the process of the high intensity alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet which is excellent in the overhang moldability and plating adhesion at the time of press forming especially about the manufacture approach of a high intensity steel plate useful as a member of business, such as an automobile, construction, and an electrical machinery and apparatus. [0002]

[Description of the Prior Art] About members, such as cross members, such as an automobile, and a side member, lightweight-ization is considered that it should correspond to the trend of fuel consumption reduction in recent years. And in respect of the ingredient, in order to attain the lightweight-ization, even if it carries out thinning, high intensity-ization is advanced from a viewpoint that reinforcement is secured. However, generally, since the press-forming nature of an ingredient deteriorates as reinforcement rises, in order to attain lightweight-ization of the above-mentioned member, development of the steel plate with which are satisfied of both the properties of press-forming nature and high intensity nature is called for.

[0003] Although there are the others, n value, and r value in a tension test as an index of a moldability, in these days when simplification of the press process by shaping has really been a technical problem, the large thing of the n value equivalent to uniform elongation is becoming important especially. [elongation] For this reason, the hot rolled sheet steel and cold rolled sheet steel which utilized the transformation induction plasticity of the retained austenite contained in steel are developed. Without including an expensive alloy element, this kind of steel plate uses only about 0.07 - 0.4% of C, about 0.3 - 2.0% of Si, and about 0.2 - 2.5% of Mn as a fundamental alloy element, is a steel plate to which performing a transformation to bainite at the temperature of 300 - 450 degree-C inside and outside after annealing contains retained austenite all over a metal texture by heat treatment of the description in a two phase region, for example, is indicated by JP,1-230715,A, JP,2-217425,A, etc. It is indicated by not only the cold rolled sheet steel with which this kind of steel plate was manufactured by continuous annealing but JP,1-79345,A that the hot rolled sheet steel which controlled and manufactured cooling with a run out table and winding temperature is also obtained.

[0004] Plating-ization of the member for automobiles is progressing reflecting the inclination of upgrading of an automobile for the purpose of raising the corrosion resistance of the member for automobiles, and an appearance, and the galvanized steel sheet is used for many members except the specific member with which in the car is equipped in current. Therefore, although it is effective to use it from a viewpoint of improvement in corrosion resistance in the steel plate used for the member for automobiles, performing alloying melting Zn plating which performed melting Zn plating to the front face, or carried out after [melting Zn plating] alloying processing In being a high-tensile-steel plate with many Si contents among these steel plates Since a steel plate front face tends to have an oxide film, in case melting Zn plating is performed, minute the non-galvanized section arises, or The present condition is that the high tension Takanobu nature alloying melting Zn plating steel plate of the high Si

system which there are problems, like the plating adhesion of the processing section after alloying processing is inferior, and has the outstanding processing section plating adhesion, and was excellent in corrosion resistance is not put in practical use.

[0005] And since 0.3 - 2.0% of Si was added in the steel plate currently indicated by JP,1-230715,A, JP,2-217425,A, etc., the unique transformation to bainite was utilized and retained austenite is secured, it is a two-phases coexisting temperature range, and it necessary to control quite strictly cooling after annealing, and maintenance in the temperature region of 300 - 450 degree-C inside and outside again. That is, if these cooling and maintenance are not controlled strictly, the metal texture which means will not be obtained, consequently reinforcement and elongation will separate from the range of target. [0006] industrially, this heat history is realized in a continuous annealing furnace, and the run out table and winding process after hot rolling -- having, although carried out Since the transformation of an austenite is completed at 450-600 degrees C you to be Sumiya Control which shortens especially time amount which piles up in 450-600 degrees C is required, and since a metal texture changes remarkably depending on the time amount held at least 350-450 degrees C, if it shifts, only stale reinforcement and elongation will be acquired from expected conditions.

[0007] Furthermore, since the time amount which piles up in 450-600 degrees C contains a ******** and Si which worsens plating nature as an alloy element, plate leaping of the hot-dipping facility cannot be carried out, and it cannot consider as a plating steel plate, but since surface corrosion resistance is inferior, there is a trouble that extensive industrial use is barred, in the steel plate of the abovementioned official report indication. In order to solve the above-mentioned problem, Si concentration is regulated in JP,5-247586,A or JP,6-145788,A, and the steel plate which has improved plating nature by this Si regulation of emission concentration is indicated. Retained austenite is made to generate by adding aluminum instead of Si by these improvement approaches.

[0008] However, since change of the reinforcement by the maintenance at the time of the alloying after plating and elongation is large also when it anneals by these improvement approaches, when actually manufacturing a steel plate, the temperature control for acquiring a desired property is difficult.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention solves the above-mentioned trouble and offers the approach of manufacturing efficiently the high intensity alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet which was excellent in press-forming nature and plating adhesion. [0010]

[Means for Solving the Problem] this invention person investigated in the detail the effect annealing conditions affect the quality of the material of a steel plate in order to solve the above-mentioned trouble, and the conditions which enable manufacture of the high intensity steel plate which was excellent in press-forming nature in the hot-dipping facility were found out. That is, in order to have manufactured without difficulty the high intensity alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet which utilized the transformation induction plasticity of retained austenite and was excellent in press-forming nature, before this invention persons adjusted the content of Si and aluminum and gave hot dip zincing, they found out that it was important to hold at 350-500 degrees C for 5 seconds to 20 minutes, and to stabilize retained austenite. This invention is completed also paying attention to an effective thing, when adding at least one sort or two sorts or more, and/or at least one sort or two sorts or more in Mo, Cr, V, B, Nb, and Ti of requirements in nickel, Cu, and Co of requirements if needed to a steel plate solves the above-mentioned trouble further, although completed based on the above-mentioned knowledge. And the place made into the meaning is as follows.

[0011] By mass %, (1) C:0.04 - 0.2%, Si:0.2-1.8%, Mn:0.5-2.5% and aluminum:0.01-1.0% are contained. And the steel plate with which the relation between Si and aluminum consists of Remainder Fe and the unescapable impurity with which are satisfied of 0.4(%) <=Si+0.8 and aluminum(%) <=1.8% It anneals for 30 seconds to 10 minutes by the 650-900-degree C two-phases coexisting temperature range, and after that, it cools to 350-500 degrees C with the cooling rate of 2-200 degrees C/second, and holds in the temperature region for 5 seconds to 20 minutes. Subsequently While giving hot dip zincing, holding in a 470-600-degree C temperature region for 5 seconds to 2 minutes, cooling at 250 degrees C

or less with the cooling rate of 5 degrees C/second or more after that and securing retained austenite 2 to 20% at the rate of the volume during a steel plate organization. The manufacture approach of a high intensity alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet excellent in the press-forming nature characterized by forming Zn alloy-plating layer containing less than [aluminum:1%] and an unescapable impurity in a steel plate front face Fe:8-15%.

- [0012] (2) The manufacture approach of a high intensity alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet of the steel of the above (1) being mass % and having excelled in the press-forming nature characterized by containing two of at least one sort or the sorts or more less than [nickel:2.0%], less than [Cu:2.0%], and below Co:2.0% further.
- (3) The manufacture approach of a high intensity alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet of the steel plate of the above (1) being mass %, and having excelled in the press-forming nature characterized by containing two of at least one sort or the sorts or more less than [Nb:0.1%] and below Ti:0.1% less than [Mo:0.2%], less than [Cr:1%], less than V:0.3%, and less than B:0.01% further. [0013] (4) Are mass %, and further, while containing two of at least one sort or the sorts or more less than [nickel:2.0%], less than [Cu:2.0%], and below Co:2.0%, the steel plate of the above (1) Mo: The manufacture approach of a high intensity alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet excellent in the press-forming nature characterized by containing two of at least one sort or the sorts or more less than [Nb:0.1%] and below Ti:0.1% less than [0.2%], less than [Cr:1%], less than V:0.3%, and less than B:0.01%.

[0014]

[Embodiment of the Invention] The component presentation of the high intensity alloying hot-dip zinccoated carbon steel sheet of this invention is limited from a viewpoint which gives the outstanding press-forming nature and plating adhesion. Below, the reason for limitation is explained for every component at a detail. C is an austenite stabilization element, moves out of a ferrite in a two-phases coexisting temperature range and a bainite temperature-of-transformation region, and condenses in an austenite. Consequently, the austenite stabilized chemically remains 3 to 20%, even after being cooled to a room temperature, and a moldability becomes good with this transformation induction plasticity. Since it could not become difficult to secure 2% or more of retained austenite as C is less than 0.04% and it could not attain the purpose, the minimum was made into 0.04%. Moreover, since weldability is worsened, that C exceeds 0.2% must avoid. So, the upper limit of C was made into 0.2%. [0015] Si does not dissolve to a cementite but delays the transformation from the austenite in 350-600 degrees C by controlling the deposit. In the meantime, since concentration of C to the inside of an austenite is promoted, the chemical stability of an austenite increases and reservation of the retained austenite which contributes transformation induction plasticity to raising a lifting and a moldability is enabled. Since the effectiveness could not be found out as Si is less than 0.2%, the minimum was made into 0.2%. On the other hand, since plating nature got worse when Si was made [many], the upper limit was made into 1.8%.

[0016] Mn is an austenite formation element, and is the way cooled at 350-600 degrees C after annealing by the two-phases coexisting temperature range, and is an element which prevents an austenite decomposing to a pearlite. So, since Mn was added in this invention in order to contain retained austenite all over the metal texture after cooling to a room temperature, but it was not suitable when the need of cooling with such a quick cooling rate that industrial control not being performed came out and this invention was carried out industrially in order to suppress the decomposition to a pearlite in less than 0.5% of addition, the minimum was made into 0.5%. On the other hand, by a band organization being notably discovered, and degrading a property, and becoming easy to fracture the spot welding section within a nugget, when Mn was added exceeding 2.5%, since it was not desirable, the upper limit was made into 2.5%.

[0017] aluminum is an element which does not dissolve to a cementite, but controls a deposit of a cementite like Si on the occasion of maintenance at 350-600 degrees C, and delays advance of a transformation at the same time it is used also as deoxidation material. However, small deer existence will be recognized by the martensite which worsens a moldability to the metal texture since aluminum

brings transformation initiation forward since ferrite organization potency is stronger than Si, short-time maintenance also makes C condense in an austenite from the time of annealing in a two-phases coexisting temperature range very much and the chemical stability of an austenite is raised, if aluminum of requirements is contained, after cooling to a room temperature. So, if aluminum coexists with Si, change of the reinforcement by 350-600-degree C maintenance conditions or elongation will become small, and it will become easy to obtain the press-forming nature excellent in high intensity.

[0018] Therefore, for this reason, it is necessary to add aluminum 0.01% or more. In addition, adding 0.1% or more is desirable when acquiring the effectiveness of aluminum addition. On the other hand, when aluminum exceeded 1.0%, like the case of superfluous addition of Si, since plating adhesion deteriorated, it had to avoid and the upper limit was made into 1.0%. Moreover, in order to secure the necessary operation effectiveness, it must be made for "Si+0.8 and aluminum" to have to become 0.4% or more first, although "Si+0.8 and aluminum" are specified in the necessary range since Si and aluminum do the same operation effectiveness so. Moreover, in order to secure plating adhesion, it must be made for "Si+0.8 and aluminum" to have to become 1.8% or less.

[0019] Although the steel plate of this invention makes the above element a fundamental component, while it is one sort or two sorts or more, and/or austenite generation element of Mo, Cr, V, B, Ti, and Nb which are a hardening disposition top element, it may add at least one sort of nickel, Cu, and Co which raise reinforcement and plating adhesion, or two sorts or more in addition to these elements and Fe. [0020] Below, the reason for limitation concerning the addition of these elements is explained. In addition, the steel plate of this invention may contain the element mixed in P, S, N, and other general steel unescapable. Like Mn, while nickel, Cu, and Co are austenite generation elements, they are an element which raises reinforcement and plating adhesion. Since nickel, Cu, and Co are the elements which cannot oxidize easily rather than Fe, they condense on a steel plate surface and prevent the fall of the plating adhesion by oxidation of Si or aluminum. therefore, each of nickel, Cu, and Co -- less than 2.0% **** -- things are desirable. If the content becomes 2.0% or more, since cost will become high, it is not desirable on industrial manufacture. In addition, when adding Cu, it is desirable the amount which fills nickel for nickel(%) >=1/2Cu(%) from a viewpoint which prevents hot tearing by Cu, and to add. Moreover, as for the minimum of the addition of nickel, Cu, and Co, considering as 0.01% is desirable respectively.

[0021] Cr, Mo, V, B, Nb, and Ti are elements which raise hardenability. Mo: The target hardening disposition top effectiveness can be acquired by adding two of at least one sort or the sorts or more less than [Nb:0.1%] and below Ti:0.1% less than [0.2%], less than [Cr:1%], less than V:0.3%, and less than B:0.01%. Even if it adds these elements beyond the above-mentioned upper limit, the hardening disposition top effectiveness is saturated and cost only becomes high.

[0022] Next, the reason for limitation concerning other requirements in the high intensity alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet of this invention is explained. The ductility in the steel plate of this invention as a final product is influenced by the rate of the volume of the retained austenite contained in a product. Since the retained austenite all over a metal texture will metamorphose into martensite and will present transformation induction plasticity if deformation is added although it exists in stability when having not received deformation, the outstanding moldability is obtained under high intensity. However, the improvement effectiveness in a moldability which the rate of the volume of retained austenite carried out clearly at less than 2% is not accepted.

[0023] On the other hand, when the rate of the volume of retained austenite exceeded 20% and severe shaping is given to the degree of pole, possibility that a lot of martensite exists where press forming is carried out will be raised, and this may cause a problem in fabricating nature or impact nature. So, the rate of the volume of retained austenite was made into 20% or less in this invention.

[0024] Although the above-mentioned steel plate of this invention has Zn alloy-plating layer on the front face, Fe content in this plating layer was made into 8% or more at less than 8% because neither chemical conversion nature (phosphate processing) nor paint film adhesion became good. Moreover, Fe content was made into 15% or less because it became a fault alloy by ** 15% and the plating adhesion of the processing section deteriorated.

[0025] Moreover, aluminum content in Zn alloy-plating layer was made into 1% or less because aluminum segregated during plating constituted a local battery and made corrosion resistance deteriorate, when aluminum content exceeds 1%. In addition, although constraint is not prepared especially about the thickness of Zn alloy-plating layer, it is desirable from a corrosion resistance viewpoint that they are 0.1 micrometers or more and 10 micrometers or less from a viewpoint of workability.

[0026] Next, the manufacture approach of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet of this invention is explained. The high intensity steel plate of this invention anneals the cold rolled sheet steel with which are satisfied of the requirements for the above-mentioned component presentation for 30 seconds to 10 minutes by the 650-900-degree C two-phases coexisting temperature range, and cools it to 350 degrees C - 500 degrees C with the cooling rate of 2-200 degrees C/second after that. It holds in the temperature region for 5 seconds to 20 minutes, subsequently, hot dip zincing is given and it holds in a 470-600-degree C temperature region for 5 seconds to 2 minutes, and after that, with the cooling rate of 5 degrees C/second or more, it cools at 250 degrees C or less, and is obtained. The example of this heat history is illustrated to drawing 1 ((a) and (b)). In addition, at drawing 1, time amount "a second" was displayed in "s."

[0027] It is Ac1 in order to consider as 2 phase organizations of a [ferrite + austenite] first in continuous annealing of cold rolled sheet steel. It is Ac3 more than the transformation point. Heating is performed in the temperature region below the transformation point. Since it took time amount too much that a cementite re-dissolves that whenever [stoving temperature] is less than 650 degrees C at this time and the abundance of an austenite also became small, the minimum of whenever [stoving temperature] could be 650 degrees C.

[0028] Moreover, since the rate of the volume of an austenite became large too much and C concentration in an austenite fell when whenever [stoving temperature] was too high, the upper limit of whenever [stoving temperature] was made into 900 degrees C. If possibility that non-dissolved carbide exists will become high if too short, the abundance of a soaking time of an austenite decreases and it lengthens, possibility that crystal grain will become big and rough will become high, and on-the-strength-ductility balance will worsen. So, the soaking time was made into 30 seconds - 10 minutes in this invention.

[0029] After soak is cooled to 350-500 degrees C with the cooling rate of 2-200 degrees C/second. By processing which carries over and follows a bainite transformation range, without making the austenite which heated to the two-phases coexisting temperature range, and it was made to generate metamorphose into a pearlite, at a room temperature, this considers as retained austenite and bainite and aims at acquiring a predetermined property by this organization.

[0030] Since most austenites carry out [a cooling rate] a pearlite transformation during cooling in a second in less than 2 degrees C /at this time, retained austenite of the rate of the necessary volume is not securable. When a cooling rate exceeds a second in 200 degrees C /, a gap becomes large by the cross direction and the longitudinal direction, and it becomes impossible moreover, for cooling terminal point temperature to manufacture the steel plate which has a uniform organization.

[0031] The description of this invention is held in the temperature region for 5 seconds to 20 minutes, after cooling from heating by the two-phases coexisting temperature range to 350-500 degrees C, subsequently, is performing melting Zn plating and alloying processing, and is to manufacture the high intensity alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet excellent in press-forming nature, and each conditions can be found from a viewpoint of press-forming nature and Zn plating nature. Although the transformation to bainite from an austenite separates into two steps in the steel plate of this invention since Si and aluminum are contained The bainite which utilizes 2 stage separation of this transformation and hardly contains carbide in a steel plate, The organization where the retained austenite to which C swept out from the part condensed, and the Ms point fell below to the room temperature, and the ferrite by which defecation progressed during heating by the two-phases coexisting temperature range are intermingled is made to appear, and high intensity and press-forming nature are reconciled.

[0032] In case an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet is manufactured, heat-treatment which

alloys Fe and Zn after plating is performed, but if possibility that the austenite once generated by this heat-treatment will decompose, and a pearlite and carbide will generate is high and a pearlite and carbide generate, the reinforcement and elongation of a steel plate will change a lot. Thus, since reinforcement and elongation may change with the heat-treatment after plating a lot, when actually manufacturing an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, there is a problem that it is difficult to control temperature proper. In order to solve this problem, even if it performs heat-treatment after Zn plating by advancing a transformation to bainite and stabilizing the retained austenite which C condensed by holding a steel plate in a predetermined temperature region before performing melting Zn plating to a steel plate, by this invention, the steel plate with which reinforcement and elongation were compatible can be manufactured.

[0033] When the cooling terminal point temperature from a two-phases coexisting temperature range exceeds 500 degrees C, the decomposition to the carbide of an austenite takes place by subsequent temperature maintenance, and it becomes impossible to remain an austenite. Moreover, if cooling terminal point temperature becomes less than 350 degrees C, since most austenites will metamorphose into martensite, although it becomes high intensity, press-forming nature gets worse. If the 350-500degree C holding time is too as short as less than 5 seconds, the effectiveness of this invention will not be demonstrated. Moreover, if the holding time exceeds 20 minutes, press-forming nature will deteriorate by disappearance of a carbide deposit and a non-metamorphosed austenite. The relation between the holding time before plating in this invention and on-the-strength x elongation is typically shown in <u>drawing 2</u>. The range of an arrow head is range in this invention among drawing 2. [0034] After melting Zn plating, by this invention, it holds in a 470 degrees C - 600 degrees C temperature region for 5 seconds to 2 minutes, and cools at 250 degrees C or less with the cooling rate of 5 degrees C/second or more after that. These conditions are set up from the viewpoint which promotes the alloying reaction of Fe and Zn, and a viewpoint which obtains a desired organization. While retained austenite is no longer contained in the last organization since a pearlite generates from an austenite if the retention temperature after melting Zn plating exceeds 600 degrees C, the alloying reaction of Fe and Zn will progress too much, and Fe concentration under plating will exceed 12%. On the other hand, if retention temperature becomes 470 degrees C or less, the alloying reaction rate of Fe and Zn will become slow, and Fe concentration under plating will become low.

[0035] Moreover, on the other hand, if the holding time becomes in 2 minutes or more, fault alloying of Fe and Zn will arise and it will become easy for the alloying reaction of Fe and Zn to become [the holding time] inadequate in less than 5 seconds, and to produce plating exfoliation etc. at the time of molding. Furthermore, if the cooling rate after holding to necessary temperature and time amount is carried out in less than 5 degrees C/second or cooling terminal point temperature is 250-degree-C super-**(ed), since it will progress further, the austenite to which C condensed at the reaction of the preceding paragraph will also deposit carbide and a transformation to bainite will decompose into bainite, the amount of the retained austenite which improves workability with transformation induction plasticity decreases, and the purpose of this invention must have been attained.

[0036] Moreover, the heating rate to the retention temperature after plating has [the temperature of the viewpoint which obtains a desired plating organization metallurgy group organization to melting Zn plating] 400-480 degrees C desirable although it is not necessary to specify especially the heating rate to the temperature of melting Zn plating, or the retention temperature after plating in 2 degrees C/second or more again. Moreover, even if they do not need to be fixed if the temperature and cooling temperature in the process explained above are within the limits of a convention, and it changes within the limits of it, the property of a final product may not deteriorate at all and may improve on the contrary. moreover, the material used by this invention should pass a principle and the usual production process (refinement, casting, hot-rolling, cold-rolling) -- although manufactured, a problem does not have what omitted and manufactured those part or all, and it is satisfactory even if it applies the above-mentioned monograph affair to this thing.

[0037] In addition, in order to raise plating adhesion further, independent or composite coatings of nickel, Cu, Co, and Fe may be given to a steel plate before annealing. Furthermore, in order to raise

plating adhesion, the ambient atmosphere at the time of steel plate annealing may be adjusted, a steel plate front face may be oxidized in the beginning, and the steel plate front face before plating may be defecated by [the] carrying out post reduction. Furthermore, in order to improve plating adhesion, the oxide on the front face of a steel plate may be removed for a steel plate by acid washing or carrying out grinding before annealing.

[0038] Furthermore, in manufacturing the usual hot-dip zinc-coated carbon steel sheet which is not made to alloy, it cools to 250 degrees C or less with the cooling rate of 5 degrees C/second or more, without carrying out alloying-after hot dip zincing processing. If the cooling rate after maintenance is made into less than 5 degrees C or cooling terminal point temperature is 250-degree-C super-**(ed) here, since it will progress further, the austenite to which C condensed at the reaction of the preceding paragraph will also deposit carbide and a transformation to bainite will decompose into bainite, the amount of the retained austenite which improves workability with transformation induction plasticity decreases, and the purpose of this invention must have been attained.

[Example] Annealing, next melting Zn plating were performed to the cold rolled sheet steel which showed the component presentation in Table 1 on the conditions indicated to Table 2, and temper rolling was carried out to it at 0.6% after that. About the manufactured steel plate, each trial of the "tension test", "a retained austenite measurement trial", the "weld examination" and the "plating adhesion test" which are shown below, and "the density measurement in a plating layer" was performed. Moreover, plating coating weight is one side 40 g/m2. It was made to become.

[0040] A "tension test" extracts a JIS No. 5 test piece for tensile test, and is 50mm in gage thickness, and speed-of-testing 10 mm/min. The ordinary temperature tension test was performed. From the surface, after chemical polishing, "a retained austenite measurement trial" is the X diffraction which used Mo bulb, and performed 1/4 inner layer of board thickness by the approach called the 5 peak method searched for from the reinforcement of alpha-Fe and gamma-Fe.

[0041] The "weld examination" performed spot welding by the welding condition of welding current:10kA, welding-pressure:220kg, weld-time:12 cycle, diameter:of electrode6mm, electrode configuration:dome mold, and tip 6phi-40R, and evaluated the number of continuation RBIs of the time of the diameter of a nugget cutting one half [4t] (t: board thickness). The valuation basis was made into 1000 O:RBI [continuation] ** and less than 1000 x:continuation RBIs. Here, O was considered as success and x was taken as the rejection.

[0042] The "plating adhesion test" performed the tape test after carrying out the 60-degree V-bending trial of a plating steel plate, and evaluated it in accordance with the following criteria. Tape test photographic density (%) (for O and O, success, **, and x are a rejection)

evaluation: -- zero to O--10 evaluation: -- less than [O--] ten to 20 evaluation: -- less than [**--] 20 to 30 evaluation: -- x-- 30 "the density measurement in a plating layer" or more, after melting a plating layer with 5% hydrochloric acid into which amine system inhibitor was put, it measured by the ICP AEM method.

[0043] A performance-evaluation test result is shown in Table 3. It sets in the samples 1-11 which are this inventions, and tensile strength (TS) is all 550MPa(s). Though it is above, all elongation (El) is 30% or more, and plating adhesion is also satisfied while good [of high intensity and press-forming nature] is compatible. By the sample 17 (steel q), since C concentration is low, Si concentration is low and the relational expression of Si and aluminum in this invention is not filled with a sample 15 (steel o) and a sample 16 (steel p) by the sample 13 (steel m) by the sample 12 (steel l) which is comparison steel, since Mn concentration is low, on-the-strength-ductility balance has a rate (%) low bad [on the other hand,] of retained austenite (residual d). Moreover, by the sample 18 (steel n), since Mn concentration is high, and aluminum concentration is high by the sample 19 (steel s), plating adhesion is bad.

[0044] Moreover, even if it is the steel which fulfills the component presentation of this invention, when one of the processing conditions is obtained from the range of this invention, like samples 20-35 (all are Steel a), on-the-strength-ductility balance or plating adhesion is bad, and does not have an achievement-

less profit of the purpose of this invention. [0045]
[Table 1]

表

				ing				成分	(質量)	6)	····						
	С	Si	Mn	P	S	Al	Ni	Cu	Co	Mo	Cr	V	В	Ti	Nb	Si +0. 8Al	備考
8	0.08	0. 82	1.7	0.004	0.005	0.13	0.02	0.01	0.02	_	-	_	_	_	_	0. 924	発明例
b	0. 12	0. 24	1.52	0. 014	0.003	0.73	0.05	0.04	0. 01	0. 08		_	_	_	-	0. 824	発明例
С	0.11	1.6	1.4	0.008	0.004	0.02	0. 03	0. 2	0. 01	_	0. 22		_	_	_	1. 616	発明例
d	0.13	0. 65	1	0.009	0.006	0.74	0. 87	1.3	0. 01	_	_	_	-	_	-	1. 242	発明例
e	0.04	i. 3	2.4	0. 015	0.002	0. 21	0. 06	0.02	0. 02	-	_	-	-	_	_	1. 468	発明例
f	0.07	0.34	0. 9	0. 012	0.012	0.65	1.6	0, 2	0.3	_	_	_	_	-	_	0. 86	発明例
g	0, 17	1.2	1. 2	0. 005	0.008	0, 23	0.2	0. 1	1.1	_	_	0.11	_	_	0.01	1. 384	発明例
h	0.09	0. 82	1.4	0.005	0. 004	0.34	0.67	0. 92	0.03	_	_	-	0.003	_	_	1. 092	発明例
i	0. 11	0.46	1.6	0.012	0. 011	0. 95	0. 11	0. 02	0. 03	-	_	_	_	-		1. 22	発明例
j	0.07	1. 12	1.3	0.004	0.005	0.02	1. 12	0.65	0. 01	_	_	_		0. 02	-	1. 136	発明例
k	0. 18	0. 93	1.6	0.008	0.009	0.14	0. 23	0.06	0. 01	_	-	-	-	_	0. 03	1.042	発明例
1	<u>0.01</u>	0. 34	1. 03	0. 003	0.005	0. 55	0. 01	0. 03	0. 78	_	_	_	-	_	1	0. 78	比較例
m	0. 13	Q. 13	1. 34	0. 007	0. 003	0. 39	0. 02	0.02	0. 12		_	-	_	_	1	0. 442	比較例
n	0. 16	1.92	0. 97	0.008	0.002	0.24	1.2	0. 1	0.03	-	-	١	1	_	-	2. 112	比較例
0	0. 15	<u>*0.22</u>	0. 58	0.004	0. 007	<u> ‡0. 12</u>	0. 02	0, 23	0.04	_	-	0. 2	1	-	1	Q. 316	比較例
р	0.12	<u>*1.4</u>	1. 52	0. 005	0. 003	<u> </u>	0.08	0. 13	0.02	-	ı	_		_	-	1. 984	比較例
q	0.11	0. 36	0.35	0.008	0. 003	0. 22	0.66	0. 22	0. 43	_	0.3	_	_		-	0. 538	比較例
r	0.14	0. 73	<u>2. 65</u>	0.009	0.005	0. 54	0. 23	0 . 15	1.2	_	-	-	_	0. 01	-	1. 162	比較例
\$	0.12	0. 54	0. 85	0.005	0.006	1.12	0. 01	i. 1	0. 12	-	-	1	ı	1	1	1. 436	比較例

⁽注) _を付したものは本発明の範囲から外れている。*印は本発明におけるAIとSiの関係を満たしていない。

[0046] [Table 2]

	を担保を	280	150	180	180	130	180	- - - -	2	180	180	130	180	180	180	180	081	180	180	981	180	180	180	220	981	08.1	180	180	180	081	100	180	180	180	200	180	
	(a/2)	2	15	2.	2	9	0.	2	0.7	97	=	2	2	•	93	91	01	e.	01	97	9	2	10	20	10	97	0.1	13	10	15	01	8	01	* 2	10	10	
	合金代明四	25	ę	15	52	20	100	30	25	20	52	30	2.2	25	52	20	22	22	25	30	95	20	30	40	30	20	30	25	30	Ç	50	-8	130	25	30	25	
	含化温度	480	520	520	200	200	180	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	005	200	480	200	200	510	480	200	200	500	439	620	200	500	200	200	500	
	あっき谷 A 1 2 条件中	0.07	0.105	0.14	0.112	0.125	0.574	0.091	0.112	0.175	0.119	0.455	0.14	0.112	0.574	0.091	0.133	0.28	0.196	0.497	0.084	0.112	0.357	0.196	0.504	8.0.0	0.196	0.287	191.0	0.441	0.189	0.238	0.161	0.434	0.161	0. 784	۰
	めてき資産	450	450	470	05#	420	450	450	450	450	450	420	450	450	430	450	450	450	450	450	430	450	450	480	450	450	450	440	480	420	084	450	450	440	150	450	りで一定とした。
表 2	E (4)	30	02	420	160	1000	10	08 .	0)	400	100	7.0	30	50	30	80	140	10	30	80	20	09	20	100	30	90	20	F73	1300	80	140	10	30	250	02	09	R 14 10 C / B
	める。世界時間	400~450C	430~500C	360~400C	370~ 440°C	350~ \$80°C	700 ~ 100 K	400~170°C	400-+70C	360~ 440°C	400~ 200C	430~500C	400-410C	310~440C	430~ 500 C	400~470C	370-440C	400~ 490°C	400~490°C	400~470C	360~440°C	400~ 500C	430-500C	400~ 500C	430~500C	400~470°C	440~520°C	430~200,C	400~490C	400~470C	870~440C	400~480C	400~400C	400~410C	360~440°C	400-200C	ッキ後の加熱温度は10℃/砂で
	## [F.C]	400	200	420	380	370	480	410	440	360	480	440	410	370	480	410	440	420	480	490	360	480	0++	410	370	300	520	440	420	410	410	420	480	480	360	-	٠.
	100 10															の高田かっな																					
	(株) 100 100 100 450 450 450 450 90 110 90 90 110 90 90 90 110 90 90 90 90 90 90 90 90 90 90 90 90 90																																				
	(()	750	750	800	750	780	750	750	770	750	750	150	830	750	820	150	870	750	750	150	600	950	750	680	750	800	170	750	630	750	150	850	150	140	150	150	を付したも
	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1																																				
)04 Γab		3]	\	\	\																				\	\					•					

1 610 35 8 10 0.1 5 ○ 発明例 2 860 34 10 10 0.15 5 ○ 発明例 3 620 36 7 12 0.2 5 ○ 発明例 4 640 31 11 11 0.16 5 ○ 発明例 5 780 30 3 10 0.1 5 ○ 発明例 6 580 36 9 10 0.82 5 ○ 発明例 7 660 32 12 10 0.13 5 ○ 発明例 9 630 35 10 11 0.25 5 ○ 発明例 10 620 36 7 10 0.17 5 ○ 発明例 11 680 34 8 10 0.65 5 ○ 免明例 11 680 34 8 10 0.65 5 ○ 免明例 12 560 28 1 10 0.16 5 ○ 比較例 12 <t< th=""><th></th><th colspan="14">表 3 (MFB) (別) 残留で めっま中FB めっま中AI 協議権 溶接性 備 考</th></t<>		表 3 (MFB) (別) 残留で めっま中FB めっま中AI 協議権 溶接性 備 考													
2 680 34 10 10 0.15 5 ○ 発明例 3 620 36 7 12 0.2 5 ○ 発明例 4 640 31 11 11 0.16 5 ○ 発明例 5 780 30 3 10 0.1 5 ○ 発明例 6 580 36 9 10 0.82 5 ○ 発明例 7 660 32 12 10 0.13 5 ○ 発明例 8 640 36 8 12 0.16 5 ○ 発明例 9 630 35 10 11 0.25 5 ○ 発明例 10 620 36 7 10 0.17 5 ○ 発明例 11 680 34 8 10 0.65 5 ○ 免明例 12 580 28 1 10 0.16 5 ○ 比較例 12 580 28 1 10 0.18 5 ○ 比較例 14 <t< th=""><th></th><th>(MPa)</th><th>(%)</th><th>残留?</th><th>めっき中Fe (光)</th><th>める素中Al</th><th>を 発達</th><th>溶接性</th><th>備考</th></t<>		(MPa)	(%)	残留?	めっき中Fe (光)	める素中Al	を 発達	溶接性	備考						
3 620 36 7 12 0.2 5 ○ 発明例 4 840 31 11 11 0.16 5 ○ 発明例 5 780 30 3 10 0.1 5 ○ 発明例 6 580 36 9 10 0.82 5 ○ 発明例 7 660 32 12 10 0.13 5 ○ 発明例 8 640 36 8 12 0.16 5 ○ 発明例 10 620 36 7 10 0.17 5 ○ 発明例 11 680 34 8 10 0.65 5 ○ 免明例 12 590 28 1 10 0.16 5 ○ 免明例 12 590 28 1 10 0.16 5 ○ 处映例 13 570 28 1 10 0.16 5 ○ 比較例 14 850 30 5 10 0.82 2 ○ 比較例 16 820 33 1 10 0.16 5 ○ 比較例 17 560 20 1 9 0.4 4 ○ 比較例 18 700 34 7 10 0.18 5 ○ 比較例 18 700 34 7 10 0.18 5 ○ 比較例 19 640 33 5 10 0.65 5 ○ 比較例 19 640 33 5 10 0.65 5 ○ 比較例 19 640 33 5 10 0.71 2 ○ 比較例 19 640 33 5 10 0.71 2 ○ 比較例 19 640 33 5 10 0.71 2 ○ 比較例 19 640 33 5 10 0.71 2 ○ 比較例 19 640 33 5 10 0.71 2 ○ 比較例 19 640 33 5 10 0.71 2 ○ 比較例 19 640 33 5 10 0.71 2 ○ 比較例 19 640 33 5 10 0.71 2 ○ 比較例 20 660 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 21 670 24 1 10 0.28 5 ○ 比較例 22 700 20 1 9 0.23 4 ○ 比較例 24 660 26 1 10 0.27 5 ○ 比較例 25 690 24 1 11 0.34 5 ○ 比較例 26 660 25 1 10 0.27 5 ○ 比較例 27 630 29 1.8 10 0.27 5 ○ 比較例 28 670 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 28 670 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 28 670 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 28 670 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 28 680 22 1 10 0.27 5 ○ 比較例 28 680 27 1 9 0.23 4 ○ 比較例 28 680 27 1 9 0.23 4 ○ 比較例 28 680 27 1 9 0.23 4 ○ 比較例 28 680 27 1 9 0.23 4 ○ 比較例 28 680 27 1 9 0.23 4 ○ 比較例 28 680 27 1 9 0.23 4 ○ 比較例 28 680 27 1 9 0.23 4 ○ 比較例 28 680 27 1 9 0.23 5 ○ 比較例 30 650 25 2 17 0.32 1 ○ 比較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 比較例 31 660 24 1 7 1.10 0.23 5 ○ 比較例 31 660 24 1 7 1.10 0.23 5 ○ 比較例 31 660 24 1 7 1 10 0.23 5 ○ 比較例	1	610	35	8	10	0. 1	5	0	発明例						
4 840 31 11 11 0.16 5 ○ 発明例 5 780 30 3 10 0.1 5 ○ 発明例 7 660 32 12 10 0.13 5 ○ 発明例 8 640 36 8 12 0.16 5 ○ 発明例 10 620 36 7 10 0.17 5 ○ 発明例 11 680 34 8 10 0.65 5 ○ 光明例 12 580 28 1 10 0.16 5 ○ 光映例 12 580 28 1 10 0.16 5 ○ 光映例 13 570 28 1 10 0.16 5 ○ 光映例 14 850 30 5 10 0.16 5 ○ 光映例 15 50 28 1 10 0.16 5 ○ 光映例 16 620 33 1 10 0.17 5 ○ 光映例 17 560 29 1 10 0.18 5 ○ 上較例 18 700 34 7 10 0.18 5 ○ 上較例 19 640 33 5 10 0.19 2 ○ 上較例 19 640 33 5 10 0.19 2 ○ 上較例 19 640 33 5 10 0.28 5 × 上較例 19 640 33 5 10 0.28 5 × 上較例 19 640 33 5 10 0.71 2 ○ 上較例 19 640 33 5 10 0.71 2 ○ 上較例 19 640 33 5 10 0.71 2 ○ 上較例 19 640 33 5 10 0.71 2 ○ 上較例 19 640 33 5 10 0.71 2 ○ 上較例 20 660 25 1 10 0.28 5 × 上較例 21 670 24 1 10 0.28 5 ○ 上較例 22 700 20 1 9 0.23 4 ○ 上較例 23 680 22 1 10 0.63 5 ○ 上較例 24 660 26 1 10 0.27 5 ○ 上較例 25 690 24 1 11 0.34 5 ○ 上較例 26 670 25 1 10 0.28 5 ○ 上較例 27 630 29 1.8 10 0.41 5 ○ 上較例 28 670 25 1 10 0.27 5 ○ 上較例 28 670 25 1 10 0.28 5 ○ 上較例 28 680 22 1 10 0.27 5 ○ 上較例 28 680 22 1 10 0.28 5 ○ 上較例 28 680 22 1 10 0.27 5 ○ 上較例 28 680 25 1 10 0.27 5 ○ 上較例 28 680 27 1 9 0.23 4 ○ 上較例 28 680 27 1 9 0.23 4 ○ 上較例 28 680 27 1 9 0.23 4 ○ 上較例 28 680 27 1 9 0.23 4 ○ 上較例 28 680 27 1 9 0.23 4 ○ 上較例 28 680 27 1 9 0.23 4 ○ 上較例 28 680 27 1 9 0.23 5 ○ 上較例 30 650 25 2 17 0.32 1 ○ 上較例 30 650 25 2 17 0.32 1 ○ 上較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 上較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 上較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 上較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 上較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 上較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 上較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 上較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 上較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 上較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 上較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 上較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 上較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 上較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 上較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 上較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 上較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 上較例 31 660 24 1 7 1.10 0.23 5 ○ 上較例 31 660 24 1 7 1.10 0.23 5 ○ 上較例 31 660 24 1 7 1.10 0.23 5 ○ 上較例 31 660 24 1 7 1.10 0.23 5 ○ 上較例 31 660 24 1 7 1.10 0.23 5 ○ 上較例 31 660 24 1 7 1.10 0.23 5 ○ 上較例 31 660 24 1 7 1.10 0.23 5 ○ 上較例 31 660 24 1 7 1 0.00 23 5 ○ 上較例 31 660 24 1 7 1 0.00 23 5 ○ 上較例 31 660 24 1 7 1 0.00	2	860	34	10	10	0. 15	5	0	発明例						
5 780 30 3 10 0.1 5 ○ 発明例 6 580 36 9 10 0.82 5 ○ 発明例 7 660 32 12 10 0.13 5 ○ 発明例 8 640 36 8 12 0.16 5 ○ 発明例 9 630 35 10 11 0.25 5 ○ 発明例 10 620 36 7 10 0.17 5 ○ 発明例 11 680 34 8 10 0.65 5 ○ 発明例 12 580 28 1 10 0.16 5 ○ 上較例 13 570 28 1 10 0.18 5 ○ 上較例 14 850 30 5 10 0.82 2 ○ 上較例 15 550 29 1 10 0.13 5 ○ 上較例 16 620 33 1 10 0.19 2 ○ 上較例 17	3	620	36	7	12	0, 2	5	0	発明例						
6 580 36 9 10 0.82 5 ○ 発明例 7 660 32 12 10 0.13 5 ○ 発明例 8 640 36 8 12 0.16 5 ○ 発明例 9 630 35 10 11 0.25 5 ○ 発明例 10 620 36 7 10 0.17 5 ○ 発明例 11 680 34 8 10 0.65 5 ○ 光映例 12 580 28 1 10 0.16 5 ○ 比較例 12 580 28 1 10 0.16 5 ○ 比較例 13 570 28 1 10 0.18 5 ○ 比較例 14 650 30 5 10 0.82 2 ○ 比較例 15 550 29 1 10 0.13 5 ○ 比較例 16 620 33 1 10 0.19 2 ○ 比較例 17 580 20 1 9 0.4 4 ○ 比較例 18 700 34 7 10 0.28 5 ○ 比較例 19 640 33 5 10 0.71 2 ○ 比較例 19 640 33 5 10 0.71 2 ○ 比較例 20 680 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 22 700 20 1 9 0.23 4 ○ 比較例 23 680 22 1 10 0.63 5 ○ 比較例 24 680 26 1 10 0.27 5 ○ 比較例 25 690 24 1 11 0.34 5 ○ 比較例 26 670 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 27 630 29 1.8 10 0.27 5 ○ 比較例 28 670 25 1 10 0.27 5 ○ 比較例 28 670 25 1 10 0.27 5 ○ 比較例 29 680 27 1 9 0.23 4 ○ 比較例 27 630 29 1.8 10 0.27 5 ○ 比較例 28 670 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 27 630 29 1.8 10 0.41 5 ○ 比較例 28 670 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 27 630 29 1.8 10 0.41 5 ○ 比較例 28 670 25 1 10 0.27 5 ○ 比較例 28 670 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 27 630 29 1.8 10 0.41 5 ○ 比較例 28 670 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 27 630 29 1.8 10 0.41 5 ○ 比較例 28 670 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 29 610 32 10 € 0.23 5 ○ 比較例 30 650 25 2 17 0.32 1 ○ 比較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 比較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 比較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 比較例 33 640 26 1 10 0.23 5 ○ 比較例 33 640 26 1 10 0.23 5 ○ 比較例 33 640 26 1 10 0.23 5 ○ 比較例 33 640 26 1 10 0.23 5 ○ 比較例 33 640 26 1 10 0.23 5 ○ 比較例 34 680 23 1 10 0.23 5 ○ 比較例	4	640	31	11	11	0.16	5	0	発明例						
7 660 32 12 10 0.13 5 ○ 発明例 8 640 36 8 12 0.16 5 ○ 発明例 9 630 35 10 11 0.25 5 ○ 発明例 10 620 36 7 10 0.17 5 ○ 発明例 11 660 34 8 10 0.65 5 ○ 発明例 12 560 28 1 10 0.16 5 ○ 比較例 13 570 28 1 10 0.18 5 ○ 比較例 14 650 30 5 10 0.82 2 ○ 比較例 15 550 29 1 10 0.13 5 ○ 比較例 16 620 33 1 10 0.19 2 ○ 比較例 17 580 20 1 9 0.4 4 ○ 比較例 18 700 34 7 10 0.28 5 × 比較例 19 640 33 5 10 0.71 2 ○ 比較例 19 640 33 5 10 0.71 2 ○ 比較例 20 680 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 21 670 24 1 10 0.28 5 ○ 比較例 22 700 20 1 9 0.23 4 ○ 比較例 23 680 22 1 10 0.63 5 ○ 比較例 24 680 26 1 10 0.27 5 ○ 比較例 25 690 24 1 11 0.34 5 ○ 比較例 26 670 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 27 630 29 1.8 10 0.41 5 ○ 比較例 28 670 25 1 10 0.27 5 ○ 比較例 29 610 32 10 6 0.23 5 ○ 比較例 20 650 27 1 9 0.23 4 ○ 比較例 21 670 24 1 11 0.34 5 ○ 比較例 22 700 20 1 9 0.23 4 ○ 比較例 24 680 26 1 10 0.27 5 ○ 比較例 25 690 24 1 11 0.34 5 ○ 比較例 27 630 29 1.8 10 0.41 5 ○ 比較例 28 670 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 29 610 32 10 6 0.23 5 ○ 比較例 30 650 25 2 17 0.32 1 ○ 比較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 比較例 32 620 29 6 18 0.62 1 ○ 比較例 33 640 26 1 10 0.23 5 ○ 比較例 34 680 23 1 10 0.23 5 ○ 比較例 35 640 26 1 10 0.23 5 ○ 比較例 36 650 25 2 17 0.32 1 ○ 比較例 37 640 26 1 10 0.23 5 ○ 比較例	5	780	30	3	10	0.1	5	0	発明例						
8 640 36 8 12 0.16 5 ○ 発明例 9 630 35 10 11 0.25 5 ○ 発明例 10 620 36 7 10 0.17 5 ○ 発明例 11 680 34 8 10 0.65 5 ○ 光明例 11 680 34 8 10 0.65 5 ○ 光明例 12 580 28 1 10 0.16 5 ○ 比較例 13 570 28 1 10 0.16 5 ○ 比較例 14 650 30 5 10 0.82 2 ○ 比較例 15 550 29 1 10 0.13 5 ○ 比較例 16 620 33 1 10 0.19 2 ○ 比較例 17 550 20 1 9 0.4 4 ○ 比較例 18 700 34 7 10 0.28 5 × 比較例 19 640 33 5 10 0.71 2 ○ 比較例 19 640 33 5 10 0.71 2 ○ 比較例 20 680 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 21 670 24 1 10 0.41 5 ○ 比較例 22 700 20 1 9 0.23 4 ○ 比較例 23 680 22 1 10 0.63 5 ○ 比較例 24 680 26 1 10 0.27 5 ○ 比較例 26 670 25 1 10 0.27 5 ○ 比較例 27 630 29 1.8 10 0.41 5 ○ 比較例 27 630 29 1.8 10 0.41 5 ○ 比較例 28 670 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 27 630 29 1.8 10 0.41 5 ○ 比較例 27 630 29 1.8 10 0.41 5 ○ 比較例 28 600 27 1 9 0.23 4 ○ 比較例 29 610 32 10 6 0.23 5 ○ 比較例 30 650 25 2 17 0.32 1 ○ 比較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 比較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 比較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 比較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 比較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 比較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 比較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 比較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 比較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 比較例 31 660 24 1 10 0.23 5 ○ 比較例 31 660 24 1 10 0.23 5 ○ 比較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 比較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 比較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 比較例 31 660 24 1 10 0.23 5 ○ 比較例 31 660 24 1 10 0.23 5 ○ 比較例 31 660 24 1 10 0.23 5 ○ 比較例 31 660 24 1 10 0.23 5 ○ 比較例 31 660 24 1 10 0.23 5 ○ 比較例 31 660 24 1 10 0.23 5 ○ 比較例 31 660 23 1 10 0.23 5 ○ 比較例 31 660 23 1 10 0.032 5 ○ 比較例 31 660 23 1 10 0.032 5 ○ 比較例 31 660 23 1 10 0.032 5 ○ 比較例 31 660 23 1 10 0.032 5 ○ 比較例 31 660 23 1 10 0.032 5 ○ 比較例 31 660 23 1 10 0.032 5 ○ 比較例 31 660 23 1 10 0.032 5 ○ 比較例 31 660 24 1 10 0.032 5 ○ 比較例 31 660 25 1 0 0.032 5 ○ 比較例 31 660 25 1 0 0.032 5 ○ 比較例 31 660 23 1 0 0.032 5 ○ 比較例 31 660 23 1 0 0.032 5 ○ 比較例 31 660 23 1 0 0.032 5 ○ 比較例 31 660 23 1 0 0.032 5 ○ 比較例 31 660 23 1 0 0.032 5 ○ 比較例 31 660 23 1 0 0.032 5 ○ 比較例 31 660 23 1 0 0.032 5 ○ 比較例 31 660 23 1 0 0.032 5 ○ 比較例 31 660 23 1 0 0.032 5 ○ 比較例 31 660 23 1 0 0.032 5 ○ 比較例 31 660 23 1 0 0.032 5 ○ 比較例 31 660 23 1 0 0.032 5 ○ 比較例 31 660 23 1 0 0.032 5 ○ 比較例 31 660 23 1 0 0.032 5 ○ 比較例 3	6	580	36	9	10	0.82	5	0	発明例						
9 630 35 10 11 0.25 5 ○ 発明例 10 620 36 7 10 0.17 5 ○ 発明例 11 680 34 8 10 0.65 5 ○ 発明例 12 580 28 1 10 0.18 5 ○ 比較例 13 570 28 1 10 0.18 5 ○ 比較例 14 850 30 5 10 0.82 2 ○ 比較例 15 550 29 1 10 0.13 5 ○ 比較例 16 620 33 1 10 0.19 2 ○ 比較例 17 560 20 1 9 0.4 4 ○ 比較例 18 700 34 7 10 0.28 5 × 比較例 20 680 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 21	7	660	32	12	10	0. 13	5	0	発明例						
10 620 36 7 10 0.17 5 ○ 発明例 11 680 34 8 10 0.65 5 ○ 発明例 12 580 28 1 10 0.85 5 ○ 比較例 13 570 28 1 10 0.16 5 ○ 比較例 14 850 30 5 10 0.82 2 ○ 比較例 15 550 29 1 10 0.13 5 ○ 比較例 16 620 33 1 10 0.19 2 ○ 比較例 17 560 20 1 9 0.4 4 ○ 比較例 18 700 34 7 10 0.28 5 × 比較例 19 640 33 5 10 0.71 2 ○ 比較例 19 640 33 5 10 0.71 2 ○ 比較例 20 680 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 21 670 24 1 10 0.41 5 ○ 比較例 22 700 20 1 9 0.23 4 ○ 比較例 23 680 22 1 10 0.63 5 ○ 比較例 24 660 26 1 10 0.27 5 ○ 比較例 25 690 24 1 11 0.34 5 ○ 比較例 26 670 25 1 10 0.27 5 ○ 比較例 27 630 29 1.8 10 0.41 5 ○ 比較例 28 600 27 1 9 0.23 4 ○ 比較例 29 610 32 10 6 0.23 5 ○ 比較例 30 650 25 2 17 0.32 1 ○ 比較例 31 660 24 1 1 1.12 5 ○ 比較例 31 660 24 1 1 1.12 5 ○ 比較例 31 660 24 1 1 1.12 5 ○ 比較例 31 660 24 1 1 1.12 5 ○ 比較例 31 660 24 1 1 1 1.12 5 ○ 比較例 31 660 24 1 1 1 1.12 5 ○ 比較例 33 640 28 1 10 0.23 5 ○ 比較例 34 680 23 1 10 0.23 5 ○ 比較例	8	640	36	8	12	0.16	5	0	発明例						
11 660 34 8 10 0.65 5 ○ 発明例 12 560 28 1 10 0.2 5 ○ 比較例 13 570 28 1 10 0.16 5 ○ 比較例 14 650 30 5 10 0.82 2 ○ 比較例 15 550 29 1 10 0.19 2 ○ 比較例 16 620 33 1 10 0.19 2 ○ 比較例 17 560 20 1 9 0.4 4 ○ 比較例 18 700 34 7 10 0.28 5 × 比較例 19 640 33 5 10 0.71 2 ○ 比較例 19 640 33 5 10 0.71 2 ○ 比較例 20 660 25 1 10 0.71 2 ○ 比較例 21 670 24 1 10 0.41 5 ○ 比較例 22 700 20 1 9 0.23 4 ○ 比較例 23 680 22 1 10 0.63 5 ○ 比較例 24 660 26 1 10 0.27 5 ○ 比較例 25 690 24 1 11 0.34 5 ○ 比較例 26 670 25 1 10 0.27 5 ○ 比較例 27 630 29 1.8 10 0.41 5 ○ 比較例 28 600 27 1 9 0.23 4 ○ 比較例 29 610 32 10 6 0.23 5 ○ 比較例 30 650 25 2 17 0.32 1 ○ 比較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 比較例 32 620 29 6 18 0.62 1 ○ 比較例 33 640 26 1 10 0.23 5 ○ 比較例 34 680 23 1 10 0.23 5 ○ 比較例 35 640 26 1 10 0.23 5 ○ 比較例 36 650 25 2 17 0.32 1 ○ 比較例 37 650 29 6 18 0.62 1 ○ 比較例 38 640 26 1 10 0.23 5 ○ 比較例	9	630	35	10	11	0. 25	5	0	発明例						
12 560 28 1 10 0.2 5 ○ 比較例 13 570 28 1 10 0.16 5 ○ 比較例 14 850 30 5 10 0.82 2 ○ 比較例 15 550 29 1 10 0.13 5 ○ 比較例 16 620 33 1 10 0.19 2 ○ 比較例 17 560 20 1 9 0.4 4 ○ 比較例 18 700 34 7 10 0.28 5 × 比較例 19 640 33 5 10 0.71 2 ○ 比較例 20 660 25 1 10 0.71 2 ○ 比較例 21 670 24 1 10 0.41 5 ○ 比較例 22 700 20 1 9 0.23 4 ○ 比較例 23 680 22 1 10 0.63 5 ○ 比較例 24 660 26 1 10 0.27 5 ○ 比較例 25 690 24 1 11 0.34 5 ○ 比較例 26 670 25 1 10 0.27 5 ○ 比較例 27 630 29 1.8 10 0.41 5 ○ 比較例 28 600 27 1 9 0.23 4 ○ 比較例 29 610 32 10 6 0.23 5 ○ 比較例 30 650 25 2 17 0.32 1 ○ 比較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 比較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 比較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 比較例 32 620 29 6 18 0.62 1 ○ 比較例 33 640 26 1 10 0.23 5 ○ 比較例 34 680 23 1 10 0.23 5 ○ 比較例	10	620	36	7	10	0.17	5	0	発明例						
12 560 28 1 10 0.2 5 ○ 比較例 13 570 28 1 10 0.16 5 ○ 比較例 14 850 30 5 10 0.82 2 ○ 比較例 15 550 29 1 10 0.13 5 ○ 比較例 16 620 33 1 10 0.19 2 ○ 比較例 17 560 20 1 9 0.4 4 ○ 比較例 18 700 34 7 10 0.28 5 × 比較例 19 640 33 5 10 0.71 2 ○ 比較例 20 660 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 21 670 24 1 10 0.41 5 ○ 比較例 23 680 22 1 10 0.63 5 ○ 比較例 24 <	11	660	34	8	10	0.65	5	0	発明例						
13 570 28 1 10 0.18 5 ○ 比較例 14 850 30 5 10 0.82 2 ○ 比較例 15 550 29 1 10 0.13 5 ○ 比較例 16 820 33 1 10 0.19 2 ○ 比較例 17 560 20 1 9 0.4 4 ○ 比较例 18 700 34 7 10 0.28 5 × 比較例 19 640 33 5 10 0.71 2 ○ 比較例 20 660 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 21 670 24 1 10 0.41 5 ○ 比較例 22 700 20 1 9 0.23 4 ○ 比較例 24 660 26 1 10 0.27 5 ○ 比較例 25 <	12	560	28	1	10	0. 2	5	0							
14 850 30 5 10 0.82 2 ○ 比較例 15 550 29 1 10 0.13 5 ○ 比較例 16 820 33 1 10 0.19 2 ○ 比較例 17 560 20 1 9 0.4 4 ○ 比較例 18 700 34 7 10 0.28 5 × 比較例 19 640 33 5 10 0.71 2 ○ 比較例 20 660 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 21 670 24 1 10 0.41 5 ○ 比較例 22 700 20 1 9 0.23 4 ○ 比較例 24 660 26 1 10 0.63 5 ○ 比較例 25 690 24 1 11 0.34 5 ○ 比較例 27 <	13	570	- 28	1	10	0.16	5	0							
15 550 29 1 10 0.13 5 ○ 比較例 16 620 33 1 10 0.19 2 ○ 比較例 17 560 20 1 9 0.4 4 ○ 比較例 18 700 34 7 10 0.28 5 × 比較例 19 640 33 5 10 0.71 2 ○ 比較例 20 660 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 21 670 24 1 10 0.41 5 ○ 比較例 22 700 20 1 9 0.23 4 ○ 比較例 23 680 22 1 10 0.63 5 ○ 比較例 24 660 26 1 11 0.34 5 ○ 比較例 25 690 24 1 11 0.34 5 ○ 比較例 26 <	14	850	30	5	10	0.82	2	0							
16 620 33 1 10 0.19 2 ○ 比較例 17 560 20 1 9 0.4 4 ○ 比較例 18 700 34 7 10 0.28 5 × 比較例 19 640 33 5 10 0.71 2 ○ 比較例 20 680 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 21 670 24 1 10 0.41 5 ○ 比較例 22 700 20 1 9 0.23 4 ○ 比較例 23 680 22 1 10 0.63 5 ○ 比較例 24 660 26 1 10 0.27 5 ○ 比較例 25 690 24 1 11 0.34 5 ○ 比較例 26 670 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 28 <	15	550	29	1	10	0.13		0							
17 560 20 1 9 0.4 4 ○ 比較例 18 700 34 7 10 0.28 5 × 比較例 19 640 33 5 10 0.71 2 ○ 比較例 20 660 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 21 670 24 1 10 0.41 5 ○ 比較例 22 700 20 1 9 0.23 4 ○ 比較例 23 680 22 1 10 0.63 5 ○ 比較例 24 660 26 1 10 0.27 5 ○ 比較例 25 690 24 1 11 0.34 5 ○ 比較例 26 670 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 27 630 29 1.8 10 0.41 5 ○ 比較例 28	16	620	33	• 1	10	0. 19	2	0							
18 700 34 7 10 0.28 5 × 比較例 19 640 33 5 10 0.71 2 ○ 比較例 20 660 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 21 670 24 1 10 0.41 5 ○ 比較例 22 700 20 1 9 0.23 4 ○ 比較例 23 680 22 1 10 0.63 5 ○ 比較例 24 660 26 1 10 0.27 5 ○ 比較例 25 690 24 1 11 0.34 5 ○ 比較例 26 670 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 27 630 29 1.8 10 0.41 5 ○ 比較例 28 600 27 1 9 0.23 4 ○ 比較例 30	17	560	20	1	9	0.4		0							
19 640 33 5 10 0.71 2 ○ 比較例 20 660 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 21 670 24 1 10 0.41 5 ○ 比較例 22 700 20 1 9 0.23 4 ○ 比較例 23 680 22 1 10 0.63 5 ○ 比較例 24 660 26 1 10 0.27 5 ○ 比較例 25 690 24 1 11 0.34 5 ○ 比較例 26 670 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 27 630 29 1.8 10 0.41 5 ○ 比較例 28 600 27 1 9 0.23 4 ○ 比較例 29 610 32 10 6 0.23 5 ○ 比較例 30	18	700	34	7	10	0. 28	5	×							
20 680 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 21 670 24 1 10 0.41 5 ○ 比較例 22 700 20 1 9 0.23 4 ○ 比較例 23 680 22 1 10 0.63 5 ○ 比較例 24 660 26 1 10 0.27 5 ○ 比較例 25 690 24 1 11 0.34 5 ○ 比較例 26 670 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 27 630 29 1.8 10 0.41 5 ○ 比較例 28 600 27 1 9 0.23 4 ○ 比較例 29 610 32 10 6 0.23 5 ○ 比較例 30 650 25 2 17 0.32 1 ○ 比較例 31	19	640	33	5	10	0.71	2	0							
21 670 24 1 10 0.41 5 ○ 比較例 22 700 20 1 9 0.23 4 ○ 比較例 23 680 22 1 10 0.63 5 ○ 比較例 24 660 26 1 10 0.27 5 ○ 比較例 25 690 24 1 11 0.34 5 ○ 比較例 26 670 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 27 630 29 1.8 10 0.41 5 ○ 比較例 28 600 27 1 9 0.23 4 ○ 比較例 29 610 32 10 6 0.23 5 ○ 比較例 30 650 25 2 17 0.32 1 ○ 比較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 比較例 32	20	660	25	1	10	0. 28		0							
22 700 20 1 9 0.23 4 ○ 比較例 23 680 22 1 10 0.63 5 ○ 比較例 24 660 26 1 10 0.27 5 ○ 比較例 25 690 24 .1 11 0.34 5 ○ 比較例 28 670 25 .1 10 0.28 5 ○ 比較例 27 630 29 .1.8 10 0.41 5 ○ 比較例 28 600 27 .1 9 0.23 4 ○ 比較例 29 610 32 10 6 0.23 5 ○ 比較例 30 650 25 2 17 0.32 1 ○ 比較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 比較例 32 620 29 6 18 0.82 1 ○ 比較例 34	21	670	24	1	10	0.41	5	0							
23 680 22 1 10 0.63 5 ○ 比較例 24 660 26 1 10 0.27 5 ○ 比較例 25 690 24 1 11 0.34 5 ○ 比較例 28 670 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 27 630 29 1.8 10 0.41 5 ○ 比較例 28 600 27 1 9 0.23 4 ○ 比較例 29 610 32 10 6 0.23 5 ○ 比較例 30 650 25 2 17 0.32 1 ○ 比較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 比較例 32 620 29 6 18 0.82 1 ○ 比較例 33 640 26 1 10 0.32 5 ○ 比較例 34	22	700	20	1	9	0. 23	4	0							
24 660 26 1 10 0.27 5 ○ 比較例 25 690 24 1 11 0.34 5 ○ 比較例 26 670 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 27 630 29 1.8 10 0.41 5 ○ 比較例 28 600 27 1 9 0.23 4 ○ 比較例 29 610 32 10 6 0.23 5 ○ 比較例 30 650 25 2 17 0.32 1 ○ 比較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 比較例 32 620 29 6 18 0.62 1 ○ 比較例 33 640 26 1 10 0.23 5 ○ 比較例 34 680 23 1 10 0.32 5 ○ 比較例	23	680	22		10	0. 63	5	0							
25 690 24 1 11 0.34 5 ○ 比較例 26 670 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 27 630 29 1.8 10 0.41 5 ○ 比較例 28 600 27 1 9 0.23 4 ○ 比較例 29 610 32 10 6 0.23 5 ○ 比較例 30 650 25 2 17 0.32 1 ○ 比較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 比較例 32 620 29 6 18 0.62 1 ○ 比較例 33 640 26 1 10 0.23 5 ○ 比較例 34 680 23 1 10 0.32 5 ○ 比較例	24	660	26	1	10	0. 27	5	0							
28 670 25 1 10 0.28 5 ○ 比較例 27 630 29 1.8 10 0.41 5 ○ 比較例 28 600 27 1 9 0.23 4 ○ 比較例 29 610 32 10 6 0.23 5 ○ 比較例 30 650 25 2 17 0.32 1 ○ 比較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 比較例 32 620 29 6 18 0.62 1 ○ 比較例 33 640 28 1 10 0.23 5 ○ 比較例 34 680 23 1 10 0.32 5 ○ 比較例	25	690	24	. 1	11	0. 34	5	0							
27 630 29 1.B 10 0.41 5 ○ 比較例 28 600 27 1 9 0.23 4 ○ 比較例 29 610 32 10 6 0.23 5 ○ 比較例 30 650 25 2 17 0.32 1 ○ 比較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 比較例 32 620 29 6 18 0.62 1 ○ 比較例 33 640 28 1 10 0.23 5 ○ 比較例 34 680 23 1 10 0.32 5 ○ 比較例	26	670	25												
28 600 27 1 9 0.23 4 ○ 比較例 29 610 32 10 6 0.23 5 ○ 比較例 30 650 25 2 17 0.32 1 ○ 比較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 比較例 32 620 29 6 18 0.62 1 ○ 比較例 33 640 28 1 10 0.23 5 ○ 比較例 34 680 23 1 10 0.32 5 ○ 比較例	27	630	29	1.8	10										
29 610 32 10 6 0.23 5 ○ 比較例 30 650 25 2 17 0.32 1 ○ 比較例 31 660 24 1 7 1.12 5 ○ 比較例 32 620 29 6 18 0.62 1 ○ 比較例 33 640 28 1 10 0.23 5 ○ 比較例 34 680 23 1 10 0.32 5 ○ 比較例	28	600	27	i	9			ō							
30 650 25 2 17 0.32 1 ○ 比較例 31 660 24 1 T 1.12 5 ○ 比較例 32 620 29 6 18 0.82 1 ○ 比較例 33 640 28 1 10 0.23 5 ○ 比較例 34 680 23 1 10 0.32 5 ○ 比較例	29	610	32	10	6										
31 660 24 1 I 1.12 5 ○ 比較例 32 620 29 6 18 0.62 1 ○ 比較例 33 640 26 1 10 0.23 5 ○ 比較例 34 680 23 1 10 0.32 5 ○ 比較例	30	650	25	2											
32 620 29 6 18 0.62 1 ○ 比較例 33 640 28 1 10 0.23 5 ○ 比較例 34 680 23 1 10 0.32 5 ○ 比較例	31	660	24			1.12									
33 640 28 1 10 0.23 5 〇 比較例 34 680 23 1 10 0.32 5 〇 比較例	32	620	29		18	0. 62	1	0							
34 680 23 1 10 0.32 5 〇 比較例	33	640	26	1											
	34	680	23		10	~									
	35	680	23		10	1.12	4	0	比較例						

(注) _を付したものは本発明の範囲から外れている。

[0048]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, the high intensity alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet excellent in press-forming nature useful as a member of business, such as an automobile, construction, and an electrical machinery and apparatus, and plating adhesion can be manufactured efficiently, and can be offered. Therefore, this invention is **(ed) to the cross member of an automobile, and lightweight-ization of members, such as a side member, and its value on industry is very high.

[Translation done.]

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2001-140022 (P2001-140022A)

(43)公開日 平成13年5月22日(2001.5.22)

(51) Int.Cl. ⁷		識別記号	FΙ		ī	-7]-ド(参考)
C 2 1 D	9/46	v	C 2 1 D	9/46	J	4 K 0 2 7
C 2 2 C	38/00	301	C 2 2 C	38/00	301T	4 K 0 3 7
	38/06			38/06		
	38/58			38/58		
C 2 3 C	2/06		C 2 3 C	2/06		
			審査請求 未請求 請求	項の数4 OL	(全 10 頁)	最終頁に続く

(21)出願番号	特願2000-143693(P2000-143693)	(71)出顧人	000006655
			新日本製鐵株式会社
(22)出顧日	平成12年5月16日(2000.5.16)		東京都千代田区大手町2丁目6番3号
		(72)発明者	高田良久
(31)優先権主張番号	特願平11-241939	(1-)	福岡県北九州市戸畑区飛幡町1-1 新日
(32)優先日	平成11年8月27日(1999.8.27)		本製鐵株式会社八幡製鐵所内
(33)優先権主張国	日本(JP)	(72)発明者	末廣 正芳
			福岡県北九州市戸畑区飛幡町1-1 新日
			本製罐株式会社八幡製罐所内
		(74)代理人	100077517
		(17) (42)	弁理士 石田 敬 (外3名)
			开座工 石田 取 (外3石)
		1	

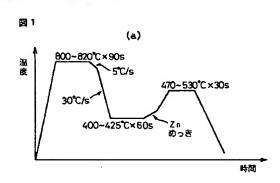
最終頁に続く

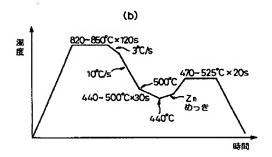
(54) 【発明の名称】 プレス成形性に優れた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法

(57)【要約】

【課題】 自動車、建築、電気機器等用の部材として有用なプレス成形性およびめっき密着性に優れる高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造する。

【解決手段】 質量%で、C:0.04~0.2%、Si:0.2~1.8%、Mn:0.5~2.5%、およびAl:0.01~1.0%を含有し、かつ、SiとAlの関係が、0.4(%)≦Si+0.8Al(%)≦I.8%、を満足する残部Feおよび不可避的不純物からなる鋼板を650~900℃の二相共存温度域で30秒~10分焼鈍し、その後、2~200℃/秒の冷却速度で350~500℃まで冷却して、その温度域に5秒~20分保持し、次いで、溶融亜鉛めっきを施し、470~600℃の温度域は5秒~2分保持し、その後、5℃/秒以上の冷却速度で250℃以下に冷却し、鋼板組織中に残留オーステナイトを体積率で2~20%確保するとともに、鋼板表面にFe:8~15%、Al:1%以下および不可避不純物を含むZn合金めっき層を形成する。





2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 質量%で、C:0.04~0.2%、Si:0.2~1.8%、Mn:0.5~2.5%、および、Ai:0.01~1.0%を含有し、かつ、SiとAiの関係が、

1

0.4(%) ≦Si+0.8·Al(%) ≦1.8% を満足する残部Feおよび不可避的不純物からなる鋼板を、650~900℃の二相共存温度域で30秒~10分焼鈍し、その後、2~200℃/秒の冷却速度で350~500℃まで冷却して、その温度域に5秒~20分 10保持し、次いで、溶融亜鉛めっきを施し、470~600℃の温度域に5秒~2分保持し、その後、5℃/秒以上の冷却速度で250℃以下に冷却し、鋼板組織中に、残留オーステナイトを体積率で2~20%確保するとともに、鋼板表面は、Fe:8~15%、Al:1%以下および不可避不純物を含むZn合金めっき層を形成することを特徴とするプレス成形性に優れた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項3】 前記鋼板が、質量%で、さらに、Mo: 0.2%未満、Cr:1%未満、V:0.3%未満、B:0.01%未満、Nb:0.1%未満、Ti:0.1%未満のうち少なくとも1種もしくは2種以上を含有することを特徴とする請求項1記載のプレス成形性に優れた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項4】 前記鋼板が、質量%で、さらに、Ni: 2.0%未満、Cu: 2.0%未満、Co: 2.0%未満のうち少なくとも1種もしくは2種以上を含有するとともに、Mo: 0.2%未満、Cr: 1%未満、V: 0.3%未満、B: 0.01%未満、Nb: 0.1%未満、Ti: 0.1%未満のうち少なくとも1種もしくは2種以上を含有することを特徴とする請求項1記載のプレス成形性に優れた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車、建築、電 気機器等用の部材として有用な高強度鋼板の製造方法に 関し、特に、プレス成形時の張出し成形性およびめっき 密着性に優れる高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製法 に関するものである。

[0002]

【従来の技術】自動車等のクロスメンバーやサイドメン バー等の部材については、近年の燃費節減の動向に対応 すべく、軽量化が検討されている。そして、その軽量化 を図るため、材料面では、薄肉化しても強度が確保され 50

ているという観点から、高強度化が進められている。ところが、一般に、材料のプレス成形性は強度が上昇するに従って劣化するので、上記部材の軽量化を達成するため、プレス成形性と高強度性の両特性を満足する鋼板の開発が求められている。

【0003】成形性の指標としては、引張試験における 伸びの他、n値やr値があるが、一体成形によるプレス 工程の簡略化が課題となっている昨今では、均一伸びに 相当するn値の大きいことが、なかでも重要になってき ている。このため、鋼中に含有する残留オーステナイト の変態誘起塑性を活用した熱延鋼板および冷延鋼板が開 発されている。この種の鋼板は、高価な合金元素を含ま ずに、0.07~0.4%程度のC、0.3~2.0% 程度のSiおよび0.2~2.5%程度のMnのみを基 本的な合金元素とし、二相域で焼鈍後、300~450 ℃内外の温度でベイナイト変態を行うことが特徴の熱処 理により、残留オーステナイトを金属組織中に含む鋼板 であり、例えば、特開平1-230715号公報や特開 平2-217425号公報等で開示されている。この種 く、例えば、特開平1-79345号公報には、ランア ウトテーブルでの冷却と巻取温度を制御して製造した熱 延鋼板でも得られることが開示されている。

【〇〇〇4】自動車の高級化の傾向を反映して、自動車 用部材の耐食性および外観を向上させることを目的とし て、自動車用部材のめっき化が進んでいて、現在では、 車内に装着される特定の部材を除く多くの部材に、亜鉛 めっき鋼板が用いられている。従って、自動車用部材に 用いられる鋼板においては、耐食性の向上の観点から、 その表面に溶融Znめっきを施すか、あるいは、溶融Z nめっき後合金化処理した合金化溶融Znめっきを施し て使用することが有効であるが、これら鋼板のうち、S i 含有量が多い高張力鋼板の場合には、鋼板表面が酸化 膜を有しやすいため、溶融Znめっきを施す際に微小不 めっき部が生じたり、合金化処理後の加工部のめっき密 着性が劣るなどの問題があり、優れた加工部めっき密着 性を有し、かつ、耐食性の優れた高S i 系の高張力高延 性合金化溶融Znめっき鋼板は実用化されていないのが 現状である。

- 1 【0005】そして、また、例えば、特開平1-230 715号公報や特開平2-217425号公報等で開示されている鋼板においては、0.3~2.0%のSiを添加し、その特異なベイナイト変態を活用して残留オーステナイトを確保しているため、二相共存温度域で、焼鈍後の冷却や300~450℃内外の温度域での保持を、かなり厳格に制御する必要がある。すなわち、これら冷却および保持を厳格に制御しないと、意図する金属組織が得られず、その結果、強度や伸びが目標の範囲をはずれることになる。
- | 【0006】この熱履歴は、工業的には、連続焼鈍設備

や、熱間圧延後のランアウトテーブルと巻取工程におい て実現されはするが、450~600℃ではオーステナ イトの変態がすみやかに完了するので、450~600 ℃に滞留する時間を特に短くするような制御が要求さ れ、350~450℃でも、保持する時間によっては金 属組織が著しく変化するので、所期の条件からはずれる と陳腐な強度と伸びしか得られない。

【0007】さらに、450~600℃に滞留する時間 が長いことや、めっき性を悪くするSiを合金元素とし て含むことから、溶融めっき設備を通板させてめっき鋼 10 板とすることはできず、上記公報開示の鋼板において は、表面耐食性が劣るため広範な工業的利用が妨げられ ているという問題点がある。上記問題を解決するため に、例えば、特開平5-247586号公報や特開平6 -145788号公報等では、Si濃度を規制し、この Si濃度規制によりめっき性を改善した鋼板を開示して いる。これらの改善方法では、Siの替わりにAlを添 加することで、残留オーステナイトを生成させている。 【0008】しかしながら、これらの改善方法では、焼 鈍した場合も、めっき後の合金化時の保持による強度と 20 伸びの変化が大きいので、鋼板を実際に製造する場合、 所望の特性を得るための温度制御が困難である。

[0009]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点 を解決し、プレス成形性およびめっき密着性の優れた高 強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板を効率よく製造する方法 を提供するものである。

[0010]

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記問題点 詳細に調査し、溶融めっき設備においてプレス成形性に 優れた高強度鋼板の製造を可能とする条件を見いだし た。すなわち、本発明者らは、残留オーステナイトの変 態誘起塑性を活用してプレス成形性の優れた高強度合金 化溶融亜鉛めっき鋼板を困難なく製造するには、Siと Alの含有量を調整し、かつ、溶融亜鉛めっきを施す前 に、350~500℃で5秒~20分保持して残留オー ステナイトを安定化することが重要であることを見いだ した。本発明は、上記知見に基づいて完成されたもので あるがさらに、鋼板に必要に応じて、所要量のNi、C u、Coのうち少なくとも1種もしくは2種以上、およ び/または、所要量のMo、Cr、V、B、Nb、Ti のうち少なくとも1種もしくは2種以上を添加すること が上記問題点を解決するうえで効果的であることにも着 目し完成されたものである。そして、その趣旨とすると ころは、以下のとおりである。

【0011】(1)質量%で、C:0.04~0.2 %、Si:0.2~1.8%、Mn:0.5~2.5 %、および、A1:0.01~1.0%を含有し、か つ、SiとA1の関係が、

 $0.4(\%) \le Si + 0.8 \cdot Al(\%) \le 1.8\%$ を満足する残部Feおよび不可避的不純物からなる鋼板 を、650~900℃の二相共存温度域で30秒~10 分焼鈍し、その後、2~200℃/秒の冷却速度で35 0~500℃まで冷却して、その温度域に5秒~20分 保持し、次いで、溶融亜鉛めっきを施し、470~60 0℃の温度域に5秒~2分保持し、その後、5℃/秒以 上の冷却速度で250℃以下に冷却し、鋼板組織中に、 残留オーステナイトを体積率で2~20%確保するとと もに、鋼板表面に、Fe:8~15%、A1:1%以下

および不可避不純物を含むZn合金めっき層を形成する ことを特徴とするプレス成形性に優れた高強度合金化溶 融亜鉛めっき鋼板の製造方法。 【0012】(2)前記(1)の鋼が、質量%で、さら

に、Ni:2.0%未満、Cu:2.0%未満、Co: 2.0%未満のうち少なくとも1種もしくは2種以上を 含有することを特徴とするプレス成形性に優れた高強度 合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

(3)前記(1)の鋼板が、質量%で、さらに、Mo: 0.2%未満、Cr:1%未満、V:0.3%未満、 B:0.01%未満、Nb:0.1%未満、Ti:0. 1%未満のうち少なくとも1種もしくは2種以上を含有 することを特徴とするプレス成形性に優れた高強度合金 化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【0013】(4)前記(1)の鋼板が、質量%で、さ らに、Ni:2.0%未満、Cu:2.0%未満、C o:2.0%未満のうち少なくとも1種もしくは2種以 上を含有するとともに、Mo:0.2%未満、Cr:1 %未満、V:0.3%未満、B:0.01%未満、N を解決するため、焼鈍条件が鋼板の材質に及ぼす影響を 30 b:0.1%未満、Ti:0.1%未満のうち少なくと も1種もしくは2種以上を含有することを特徴とするプ レス成形性に優れた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の 製造方法。

[0014]

【発明の実施の形態】本発明の高強度合金化溶融亜鉛め っき鋼板の成分組成は、優れたプレス成形性およびめっ き密着性を付与する観点から限定されたものである。以 下に、その限定理由を成分毎に詳細に説明する。Cは、 オーステナイト安定化元素であり、二相共存温度域およ びベイナイト変態温度域でフェライト中から移動し、オ ーステナイト中に濃化する。その結果、化学的に安定化 したオーステナイトが、室温まで冷却された後も3~2 0%残留し、この変態誘起塑性により成形性が良好とな る。Cが0.04%未満であると、2%以上の残留オー ステナイトを確保するのが困難となり、目的を達成する ことができないので、下限を0.04%とした。また、 CがO. 2%を超すことは、溶接性を悪化させるので避 けなければならない。それ故、Cの上限をO.2%とし た。

50 【0015】Siは、セメンタイトに固溶せず、その析

出を抑制することにより、350~600℃におけるオ ーステナイトからの変態を遅らせる。この間に、オース テナイト中へのCの濃化が促進されるので、オーステナ イトの化学的安定性が高まり、変態誘起塑性を起こし、 成形性を高めるのに貢献する残留オーステナイトの確保 を可能とする。Siが0.2%未満であると、その効果 を見いだせないので、下限を0.2%とした。一方、S iを多くするとめっき性が悪化するので、上限を1.8

【0016】Mnは、オーステナイト形成元素であり、 また、二相共存温度域での焼鈍後350~600℃に冷 却する途上で、オーステナイトがパーライトへ分解する のを防ぐ元素である。それ故、本発明では、室温まで冷 却した後の金属組織中に残留オーステナイトが含まれる ようにするため、Mnを添加するが、0.5%未満の添 加では、パーライトへの分解を抑えるために、工業的な 制御ができないほどに速い冷却速度で冷却する必要がで てきて、本発明を工業的に実施するうえで適当ではない ので、下限を0.5%とした。一方、Mnを2.5%を 超えて添加すると、バンド組織が顕著に発現し特性を劣 20 化させるし、また、スポット溶接部がナゲット内で破断 しやすくなり、好ましくないので、上限を2.5%とし た。

【0017】AIは、脱酸材としても用いられると同時 に、Siと同じように、セメンタイトに固溶せず、35 0~600℃での保持に際してセメンタイトの析出を抑 制し、変態の進行を遅らせる元素である。しかし、AI は、Siよりもフェライト形成能が強いため変態開始を 早め、ごく短時間の保持でも、二相共存温度域での焼鈍 時よりオーステナイト中にCを濃化せしめ、オーステナ 30 イトの化学的安定性を高めるので、所要量のA1を含有 すると、室温まで冷却した後の金属組織に、成形性を悪 化させるマルテンサイトは僅かしか存在しないことにな る。それ故、AlがSiと共存すると、350~600 ℃での保持条件による強度や伸びの変化が小さくなり、 高強度で優れたプレス成形性が得やすくなる。

【0018】従って、このため、A1は、0.01%以 上添加する必要がある。なお、0.1%以上添加するこ とが、A1添加の効果を得るうえで望ましい。一方、A 1が1.0%を超えると、Siの過剰添加の場合と同様 40 に、めっき密着性が劣化するので避けなければならず、 上限を1.0%とした。また、SiとA1は同様の作用 効果を奏するから、「Si+0.8・A1」を所要の範 囲に規定するが、まず、所要の作用効果を確保するた め、「Si+0.8·Al」が0.4%以上になるよう にしなければならない。また、めっき密着性を確保する ために、「Si+0.8·Al」が1.8%以下になる ようにしなければならない。

【0019】本発明の鋼板は、以上の元素を基本成分と

元素であるMo、Cr、V、B、Ti、Nbの1種もし くは2種以上、および/または、オーステナイト生成元 素であると同時に強度およびめっき密着性を向上させる Ni、Cu、Coの少なくとも1種もしくは2種以上、 を添加してもよい。

【0020】以下に、これら元素の添加量に係る限定理 由を説明する。なお、本発明の鋼板は、P、S、N、そ の他一般鋼に不可避的に混入する元素を含んでいてもよ いものである。Ni、Cu、Coは、Mnと同じよう 10 に、オーステナイト生成元素であると同時に、強度およ びめっき密着性を向上させる元素である。Ni、Cu、 Coは、Feよりも酸化しにくい元素であるので、鋼板 表層に濃化し、SiやAlの酸化によるめっき密着性の 低下を防止する。従って、Ni、Cu、Coのそれぞれ は、2.0%未満含むことが望ましい。その含有量が 2.0%以上となると、コストが高くなるので、工業的 な製造上望ましくない。なお、Cuを添加する場合に は、Cuによる熱間割れを防止する観点から、Niを、 Ni(%)≥1/2Cu(%)を満たす量、添加するこ とが望ましい。また、Ni、Cu、Coの添加量の下限 は、それぞれ、0.01%とすることが望ましい。 【0021】Cr、Mo、V、B、Nb、Tiは焼入れ 性を向上させる元素である。Mo:0.2%未満、C r:1%未満、V:0.3%未満、B:0.01%未 満、Nb:0.1%未満、Ti:0.1%未満のうち少 なくとも1種もしくは2種以上を添加することにより、 目標とする焼入れ性向上効果を得ることができる。これ ら元素を上記上限以上添加しても、焼入れ性向上効果は 飽和し、コストが高くなるだけである。

【0022】次に、本発明の高強度合金化溶融亜鉛めっ き鋼板における他の要件に係る限定理由について説明す る。最終製品としての本発明の鋼板における延性は、製 品中に含まれる残留オーステナイトの体積率に左右され る。金属組織中にある残留オーステナイトは、変形を受 けていない時は安定に存在するものの、変形が加えられ るとマルテンサイトに変態し、変態誘起塑性を呈するの で、優れた成形性が高強度の下で得られる。しかし、残 留オーステナイトの体積率が2%未満では、はっきりと した成形性向上効果が認められない。

【0023】一方、残留オーステナイトの体積率が20 %を超えると、極度に厳しい成形を施した場合に、プレ ス成形した状態で多量のマルテンサイトが存在する可能 性を高めることになり、このことは、二次加工性や衝撃 性において問題を引き起すことがある。そこで、本発明 では残留オーステナイトの体積率を20%以下とした。 【0024】本発明の上記鋼板は、表面にZn合金めっ き層を有しているが、該めっき層中のFe含有率を8% 以上としたのは、8%未満では、化成処理性(リン酸塩 処理)や塗膜密着性が良好とならないからである。ま するが、これらの元素およびFe以外に、焼入れ性向上 50 た、Fe含有率を15%以下としたのは、15%超で

は、過合金となり加工部のめっき密着性が劣化するから である。

【0025】また、Zn合金めっき層中のAl含有率を 1%以下としたのは、A1含有率が1%を超えると、め っき中に偏析したAIが局部電池を構成し、耐食性を劣 化せしめるからである。なお、Zn合金めっき層の厚み については、特に制約を設けないが、耐食性の観点から 0.1 μm以上、加工性の観点から10 μm以下である ことが望ましい。

の製造方法について説明する。本発明の高強度鋼板は、 上記成分組成の要件を満足する冷延鋼板を、650~9 00℃の二相共存温度域で30秒~10分焼鈍し、その 後、2~200℃/秒の冷却速度で350℃~500℃ まで冷却して、その温度域に5秒~20分保持し、次い で、溶融亜鉛めっきを施し、470~600℃の温度域 に5秒~2分保持し、その後、5℃/秒以上の冷却速度 で250℃以下に冷却して得られるものである。この熱 履歴の例を図1((a)と(b))に例示する。なお、 図1では、時間「秒」を「s」で表示した。

【0027】冷延鋼板の連続焼鈍では、まず、〔フェラ イト+オーステナイト]の2相組織とするために、Ac 1 変態点以上Ac3 変態点以下の温度域にて加熱が行わ れる。このとき、加熱温度が650℃未満であると、セ メンタイトが再固溶するのに時間がかかり過ぎ、オース テナイトの存在量もわずかになるので、加熱温度の下限 は650℃とした。

【0028】また、加熱温度が高すぎるとオーステナイ トの体積率が大きくなり過ぎて、オーステナイト中のC 濃度が低下することから、加熱温度の上限は900℃と した。均熱時間は、短すぎると未溶解炭化物が存在する 可能性が高くなり、オーステナイトの存在量が少なくな り、また、長くすると結晶粒が粗大になる可能性が高く なり、強度-延性バランスが悪くなる。それ故、本発明 では、均熱時間を30秒~10分とした。

【0029】均熱後は、2~200℃/秒の冷却速度で 350~500℃まで冷却する。これは、二相共存温度 域に加熱して生成させたオーステナイトを、パーライト に変態させることなくベイナイト変態域に持ち越し、引 き続く処理により、室温では残留オーステナイトとベイ ナイトとし、この組織によって所定の特性を得ることを 目的とする。

【0030】この時、冷却速度が2℃/秒未満では、冷 却中にオーステナイトの大部分がパーライト変態をして しまうので、所要体積率の残留オーステナイトを確保す ることができない。また、冷却速度が200℃/秒を超 えると、冷却終点温度が幅方向と長手方向とでずれが大 きくなり、均一な組織を有する鋼板を製造することがで きなくなる。

からの350~500℃への冷却後、その温度域に5秒 ~20分保持し、次いで、溶融Znめっきおよび合金化 処理を施すことで、プレス成形性に優れた高強度合金化 溶融亜鉛めっき鋼板を製造することにあり、各々の条件 は、プレス成形性とZnめっき性の観点から求まる。本 発明の鋼板では、SiとAIが含まれているので、オー

ステナイトからベイナイトへの変態が二段階に分離する が、この変態の二段階分離を活用し、鋼板中に炭化物を ほとんど含まないベイナイトと、その部分から掃き出さ 【0026】次に、本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板 10 れたCが濃化しMs点が室温以下に低下した残留オース

テナイト、および、二相共存温度域での加熱中に清浄化 が進んだフェライトが混在する組織を現出させ、高強度 とプレス成形性を両立させている。

【0032】合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造する際に は、めっき後、FeとZnを合金化する加熱処理を行う が、この加熱処理によりいったん生成したオーステナイ トが分解しパーライトや炭化物が生成する可能性が高 く、そして、パーライトや炭化物が生成すると鋼板の強 度と伸びは大きく変化する。このように、めっき後の加 20 熱処理により強度と伸びが大きく変化することがあるの で、実際に合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造する場合に おいては、温度を適正に制御することが難しいという問 題がある。この問題を解決するために、本発明では、鋼 板に溶融Znめっきを施す前に鋼板を所定の温度域に保 持することで、ベイナイト変態を進行させ、Cの濃縮し た残留オーステナイトを安定化させることにより、Zn めっき後の加熱処理を行っても、強度および伸びが両立 した鋼板を製造することができる。

【0033】二相共存温度域からの冷却終点温度が50 ○℃を超えると、その後の温度保持でオーステナイトの 炭化物への分解が起こり、オーステナイトが残存できな くなる。また、冷却終点温度が350℃未満になると、 オーステナイトの大半がマルテンサイトに変態するの で、高強度にはなるものの、プレス成形性が悪化する。 350~500℃での保持時間が5秒未満と短すぎる と、本発明の効果が発揮されない。また、保持時間が2 0分を超えると炭化物析出と未変態オーステナイトの消 失により、プレス成形性が劣化する。本発明におけるめ っき前保持時間と強度×伸びの関係を模式的に図2に示 す。図2中、矢印の範囲が本発明における範囲である。 【0034】溶融Znめっき後、本発明では、470℃ ~600℃の温度域で5秒~2分保持し、その後、5℃ /秒以上の冷却速度で250℃以下に冷却する。これら の条件は、FeとZnの合金化反応を促進する観点と、 所望の組織を得る観点から設定されたものである。溶融 Znめっき後の保持温度が600℃を超えると、オース テナイトからパーライトが生成するので最終組織に残留 オーステナイトが含まれなくなると同時に、FeとZn の合金化反応が進みすぎて、めっき中のFe濃度が12 【0031】本発明の特徴は、二相共存温度域での加熱 50 %を超えてしまう。一方、保持温度が470℃以下にな

ると、FeとZnの合金化反応速度が遅くなり、めっき 中のFe濃度が低くなる。

【0035】また、保持時間が5秒未満では、FeとZ nとの合金化反応が不充分になり、一方、保持時間が2 分以上になると、FeとZnの過合金化が生じ、成型時 にめっき剥離などが生じやすくなる。さらに、所要の温 度・時間に保持した後の冷却速度を5℃/秒未満とした り、もしくは、冷却終点温度を250℃超としたりする と、ベイナイト変態がさらに進み、前段の反応でCの濃 化したオーステナイトも炭化物を析出してベイナイトに 10 める5ピーク法と呼ばれる方法で行った。 分解するので、変態誘起塑性により加工性を改善する残 留オーステナイトの量が減少してしまい、本発明の目的 が達成され得ない。

【0036】また、溶融Znめっきの温度やめっき後の 保持温度までの加熱速度については、特に規定する必要 はないが、所望のめっき組織や金属組織を得る観点か ら、溶融Znめっきの温度は400~480℃が、ま た、めっき後の保持温度までの加熱速度は2℃/秒以上 が望ましい。また、以上説明した工程における温度およ び冷却温度は、規定の範囲内であれば一定である必要は 20 なく、その範囲内で変動しても、最終製品の特性はなん ら劣化しないし、かえって向上する場合もある。また、 本発明で用いる素材は、原則、通常の製造工程(精錬、 鋳造、熱延、冷延)を経て製造されたものであるが、そ の一部あるいは全部を省略して製造したものでも問題は なく、また、このものに、上記各条件を適用しても問題 はない。

【0037】なお、めっき密着性をさらに向上させるた めに、焼鈍前に、鋼板にNi、Cu、Co、Feの単独 あるいは複合めっきを施してもよい。さらに、めっき密 30 着性を向上させるために、鋼板焼鈍時の雰囲気を調節 し、初めは鋼板表面を酸化し、その後還元することによ り、めっき前の鋼板表面の清浄化を行ってもよい。さら に、めっき密着性を改善するために、焼鈍前に鋼板を酸 洗あるいは研削することで、鋼板表面の酸化物を取り除 いてもよい。

【0038】さらに、合金化させない通常の溶融亜鉛め っき鋼板を製造する場合には、溶融亜鉛めっき後合金化 処理をせずに、5℃/秒以上の冷却速度で250℃以下 まで冷却する。ここで、保持後の冷却速度を5℃未満と 40 したり、冷却終点温度を250℃超とすると、ベイナイ ト変態がさらに進み、前段の反応でCの濃化したオース テナイトも炭化物を析出してベイナイトに分解するの で、変態誘起塑性により加工性を改善する残留オーステ ナイトの量が減少してしまい、本発明の目的が達成され 得ない。

[0039]

【実施例】表1に成分組成を示した冷延鋼板に、表2に 記載した条件で、焼鈍、次に、溶融乙nめっきを施し、 その後、0.6%で調質圧延した。製造した鋼板につい 50 明の目的が達成なし得ない。

ては、下記に示す「引張試験」、「残留オーステナイト 測定試験」、「溶接試験」、「めっき密着性試験」およ び「めっき層中濃度測定」の各試験を行った。また、め っき付着量は、片面40g/m² になるようにした。

1 0

【0040】「引張試験」はJIS5号引張試験片を採 取し、ゲージ厚さ50m、引張速度10mm/nin で常温 引張試験を行った。「残留オーステナイト測定試験」 は、表層より板厚の1/4内層を化学研磨後、Mo管球 を用いたX線回折で、 α -Feと γ -Feの強度から求

【0041】「溶接試験」は、溶接電流:10kA、加圧 力:220kg、溶接時間:12サイクル、電極径:6m m、電極形状:ドーム型、先端6φ-40Rの溶接条件 でスポット溶接を行い、ナゲット径が4 t1/2 (t:板 厚)を切った時点までの連続打点数を評価した。評価基 準は、○:連続打点1000点超、×:連続打点100 0点未満とした。ここでは、○を合格とし、×は不合格 とした。

【0042】「めっき密着性試験」は、めっき鋼板の6 0度V曲げ試験を実施後、テープテストを行い、以下の 基準に従い評価した。

テープテスト黒化度(%)(◎と○が合格、△と×は不 合格)

評価:◎…0~10

評価:○…10~20未満

評価:△…20~30未満

評価:×…30以上

「めっき層中濃度測定」は、アミン系インヒビターを入 れた5%塩酸でめっき層を溶かした後、ICP発光分析 法で測定した。

【0043】性能評価試験結果を表3に示す。本発明で ある試料1~11においては、いずれも引張強度(T S)が550MPa以上でありながら、全伸び(E1)が 30%以上であり、高強度とプレス成形性の良好さが両 立しているとともに、めっき密着性も満足している。こ れに対し、比較鋼である試料12(鋼1)では、C濃度 が低いため、試料13(鋼m)ではSi濃度が低いた め、試料15(鋼o)および試料16(鋼p)では本発 明におけるSiとA1の関係式が満たされていないた め、試料17(鋼4)では、Mn濃度が低いため、残留 オーステナイト (残留 d) 率 (%) が低く強度 - 延性バ ランスが悪い。また、試料18(鋼n)では、Mn濃度 が高いために、溶接性に問題がある。また、試料14 (鋼n)では、Si濃度が高いため、試料19(鋼s) では、AI濃度が高いために、めっき密着性が悪い。 【0044】また、本発明の成分組成を満たす鋼であっ ても、処理条件の一つが、本発明の範囲から得られてい ると、試料20~35 (いずれも鋼a)のように、強度 - 延性バランスか、または、めっき密着性が悪く、本発

1

ع نفاقي

1 2

[0045]

* *【表1】 表 1

	1							成分	(質量)	K)							
	С	Si	Mn	P	S	Al	Ni	Сп	Co	₩o	Cr	v	В	71	КÞ	S1+0.8A1	備考
8	0.08	0. 82	1.7	0.004	0. 005	0. 13	0.02	0.01	0.02	-	-	_	_	-	-	0. 924	発明例
b	0. 12	0. 24	1.52	0. 014	0.003	0.73	0.05	0.04	0. 01	0.08	-	-	-	-	-	0.824	発明例
С	0.11	1.6	1.4	0.008	0.004	0.02	0.03	0.2	0. 01	-	0, 22	_	-	-	_	1. 616	発明例
d	0.13	0. 65	1	0.009	0.008	0.74	0.87	1. 3	0. 01	-	-	_	_	-	-	1. 242	発明例
e .	0.04	1.3	2.4	0. 015	0.002	0. 21	0.06	0.02	0.02	-	-	-		_	_	1. 468	発明例
f	0. 07	0. 34	0. 9	0. 012	0.012	0.65	1.6	0, 2	0. 3	1	-	-	-	_	_	0.88	発明例
8 4	Q. 17	1.2	1, 2	0.005	0.008	0. 23	0. 2	0.1	1.1	_	-	0.11	-	-	0.01	1. 384	発明例
ħ.	0.09	0. 82	1.4	0.005	0.004	0.34	0.67	0. 92	0.03	_	-	-	0.003	-	_	1.092	発明例
ı.	0.11	0.46	1.6	0.012	0.011	0. 95	0. 11	0.02	0.03		-	_	_	_	_	1. 22	発明例
j	0.07	1. 12	1.3	0.004	0.005	0.02	1. 12	0.65	0. 01	_	-	-	-	0. 02	-	1. 136	発明例
k	0. 18	0. 93	1.6	0. 008	0.009	0.14	0.23	0.06	0.01	-	-	_	_	_	0.03	1. 042	発明例
1	0.01	0.34	1. 03	0.003	0.005	0, 55	0. 01	0.03	0.78	1	_	_	-	-	-	0. 78	比較例
	0. 13	0.13	1. 34	0. 007	0. 003	0.39	0. 02	0.02	0. 12	ı	-	-	-	-	-	0. 442	比較例
п	0. 16	1.92	0. 87	0.008	0.002	0.24	1. 2	0. 1	8	1	-	-	-	_	_	2. 112	比較例
0	0. 15	±0.22	0. 58	0.004	0. 007	±0.12	0. Q2	0.23	0.04	ı	-	0.2	. 1	-	1	0.316	比較例
p	0. 12	*1.4	1. 52	0.005	0. 003	<u> *0. 73</u>	0. 08	0. 13	0.02	1	ı	-	-	-	1	1. 984	比較例
q	0.11	0. 38	0.35	0.008	0.003	0. 22	0.68	0. 22	0.43	ı	0.3	-	_	-	-	0. 536	比较例
r	0. 14	0. 73	<u>2,65</u>	0.009	0.005	0. 54	0. 23	0. L5	1. 2	1		-		0. 01	-	1. 162	比較例
3	0.12	0. 54	0.85	0. 005	0.008	1.12	0. 01	1.1	0.12	-	_	-	-	-	-	1. 436	比較例

⁽注) _を付したものは本発明の範囲から外れている。*印は本発明におけるAIとSIの関係を満たしていない。

[0046]

※ ※【表2】

				1	3											,	(C	,												1		12	. U	U	1
金田県第一年(こ)	180	150	180	180	021	180	180	180	180	180	2	091	160	180	180	180	180	9	180	180	2	98	220	98.7	88	180	180	180	180	100	180	.08	180	300	180
(4/2)	10	15	9.	2	2	2	2	01	07	=	2	2	=	=	=	01	2	10	2	2	2	=	20	0.	01	91	12	01	15	9.	8	0	e/a	10	10
四十分	25	30	15	25	20	100	30	52	30	52	30	25	52	52	50	22	52	25	30	30	95	80	40	30	20	30	25	30	0+	20	63	130	25	30	25
命令传導庫	480	520	520	200	200	087	200	200	260	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	480	005	200	510	480	200	500	500	430	620	200	500	200	200	200
めっき除中 Al(火)	0.01	0.105	0.14	0.112	0.125	0.574	0.091	0.112	0.175	6.11.9	0.455	0.14	D. 112	D. S74	0.081	0.133	0.28	0.196	1.497	0.084	0.112	0.357	9.198	6.584	6.098	0.198	0.287	191.0	0.441	0.189	0.218	0.16!	0.434	0.161	0.784
を高いる	450	450	470	150	420	057	450	450	450	450	420	450	450	450	450	450	450	480	450	430	450	450	480	450	450	450	077	480	420	080	650	150	440	450	400-50075 60 450 0
(4) (4) (4)	30	20	420	160	1000	10	08	0.	00#	100	7.0	30	20	30	0.0	140	10	30	8	20	60	20	001	30	\$0	20	e*3	5021	80	140	10	30	052	02	09
おこま (元)	400~ 450°C	438~500C	360~100C	370~440°C	350~380C	2001-001	400~470C	202+-00F	360-440C	400-500C	430~ 500C	400-410C	310~440C	430~200C	400~410C	370~440T	400~480£	400~480C	400~470C	360~44DC	400~200£	430~500C	400~200£	430~200£	400~470C	440~520°C	130~200,0	100~400C	2021~001	370-440°C	400~480C	J.08+-00+	100-470°C	380~440°C	2003-001
	400	500	420	380	370	480	410	440	360	489	440	410	370	480	410	440	420	480	490	360	480	440	410	370	390	520	0 7 7	420	410	610	420	480	480	380	\dashv
(4/2)	20	10	0.7	150	3	20	20	7	10	20	2	20	- 0	20	50	6	20	0.	20	20	80	20	20		=	70	20	10	20	25	20	80	50	20	150 80 20 (80
1 (1 (1 (1 (1 (1 (1 (1 (1 (1 (007	80	450	96	150	96	200	88	150	96	91	9.6	917	06	0.6	130	5	8	200	2	2	v	3	8	22	0.6	95	150	10	08	60	06	20	100	00
8. 8(5) 8(6)	750	750	800	750	780	750	750	770	150	750	150	B30	750	029	150	870	750	750	750	99	950	150	680	750	800	270	750	130	750	150	850	150	140	150	150
	-	-	v	v	٤	-	-	2	Ξ	-	-	Ξ	-	_	•	٥	-	-	-	-	-	-	-	-	-	_	-	-	-	-	-	-	•		-
- 1	-	~	•	-1	~	۵ ا	•-	-	-	=	=	21	=	Ξ	2	2	=	=	<u>e</u>	20	21	22	23	24	22	92	2	28	53	30	3	32	33	Ξ	35

[0047]

* *【表3】

					3			
	(MPE)	(%)	残留7	めった中Fe (名)	める意中和	会会産	溶接性	備考
1	610	35	8	10	0. 1	5	0	発明例
2	660	34	10	10	0. 15	5	0	発明例
3	620	36	7	12	0. 2	5	0	発明例
4	640	31	11	11	0. 16	5	0	発明例
5	780	30	8	10	0. 1	5	0	発明例
6	580	36	9	10	0. 82	5	0	発明例
7	660	32	12	10	0. 13	5	0	発明例
8	640	36	8	12	0. 16	5	0	発明例
9	630	35	10	11	0. 25	5	0	発明例
10	620	36	7	10	0.17	5	0	発明例
11	660	34	8	10	0. 65	5	0	発明例
12	560	28	1	10	0. 2	5	0	比較例
13	570	28	1	10	0.16	5	0	比較例
14	850	30	5	10	0. 82	2	0	比較例
15	550	29	1	10	0.13	5	0	比較例
16	620	33	1	10	0. 19	2	0	比較例
17	560	20	1	9	0.4	4	0	比較例
18	700	34	7	10	0, 28	5	×	比較例
19	640	33	5	10	0.71	2	0	比較例
20	660	25	1	10	0. 28	5	0	比较例
21	670	24	1	10	0.41	5	0	比较例
22	700	20	1	9	0. 23	4	0	比较例
23	680	22	1	10	0. 63	5	0	比較例
24	660	26	1	10	0. 27	5	0	比較例
25	690	24	1	11	0. 34	5	0	比較例
26	670	25	1	10	0. 28	5	0	比较例
27	630	29	1.8	10	0.41	5	0	比较例
28	600	27	1	9	0. 23	4	0	比較例
29	610	32	10	6	0. 23	5	0	比較例
30	650	25	2	17	0. 32	1	0	比較例
31	660	24	1	I	1.12	5	0	比較例
32	620	29	6	18	0. 62	1	0	比較例
33	640	26	1	10	0. 23	5	0	比較例
34	680	23	1	10	0. 32	5	0	比較例
35	680	23	9	10	1.12	4	0	比較例

(注) _を付したものは本発明の範囲から外れている。

[0048]

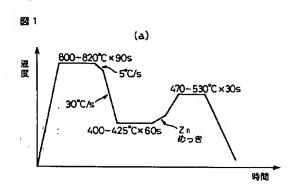
【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、 自動車、建築、電気機器等用の部材として有用なプレス 成形性およびめっき密着性に優れた高強度合金化溶融亜 鉛めっき鋼板を効率よく製造し、提供することができ る。したがって、本発明は、例えば、自動車のクロスメ* *ンバーや、サイドメンバー等の部材の軽量化に資するものであり、産業上の価値がきわめて高いものである。

【図面の簡単な説明】

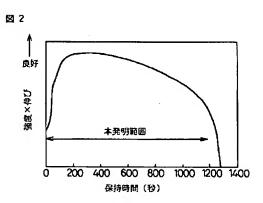
【図1】本発明における熱履歴を例示する図である。

【図2】本発明におけるめっき前保持時間と強度×伸びの関係を模式的に示す図である。

【図1】



【図2】



(P) 820~850°C×120s

フロントページの続き

(51) Int. C1.7

識別記号

C23C 2/28

2/40

(72)発明者 村上 英邦

福岡県北九州市戸畑区飛幡町1-1 新日

本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(72)発明者 荒牧 高志

福岡県北九州市戸畑区飛幡町1-1 新日

本製鐵株式会社八幡製鐵所内

FΙ

C23C 2/28 2/40 テーマコード(参考)

Fターム(参考) 4K027 AA02 AA23 AB28 AB42 AB44

AC12 AC73 AE03 AE18 AE27

4K037 EA01 EA02 EA05 EA06 EA10

EA11 EA13 EA15 EA16 EA17

EA19 EA20 EA23 EA25 EA27

EA28 EA31 EA32 EB05 EB09

EB12 FH01 FJ04 FJ05 FJ06

FK02 FK03 FK08 FM02 GA05

GA07 JA06